Année 1961

No d' ordre : 274

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES**

par

Rinaldo ANTOLINI

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

---

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L' INFLUENCE DE L' ETAT DE DIVISION DE LA CALCITE SUR SES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juillet 1961

devant la Commission d' Examen :

M. PRETTRE , Président

C. EYRAUD
J. DREUX
Y. TRAMBOUZE } Membres du Jury

Année 1961

No d' ordre : 274

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES**

par

Rinaldo ANTOLINI

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

---

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L' INFLUENCE DE L' ETAT DE DIVISION DE LA CALCITE SUR SES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juillet 1961

devant la Commission d' Examen :

M. PRETTRE , Président

C. EYRAUD
J. DREUX
Y. TRAMBOUZE } Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DESJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie

CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Mathématiques
EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	TEICHNER	Chimie industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS de CECCATY	Zoologie

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée

.../...

Maîtres de conférences (suite)

Mlle	MAITROT	Physique
MM.	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique générale

Maîtres de conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire principal

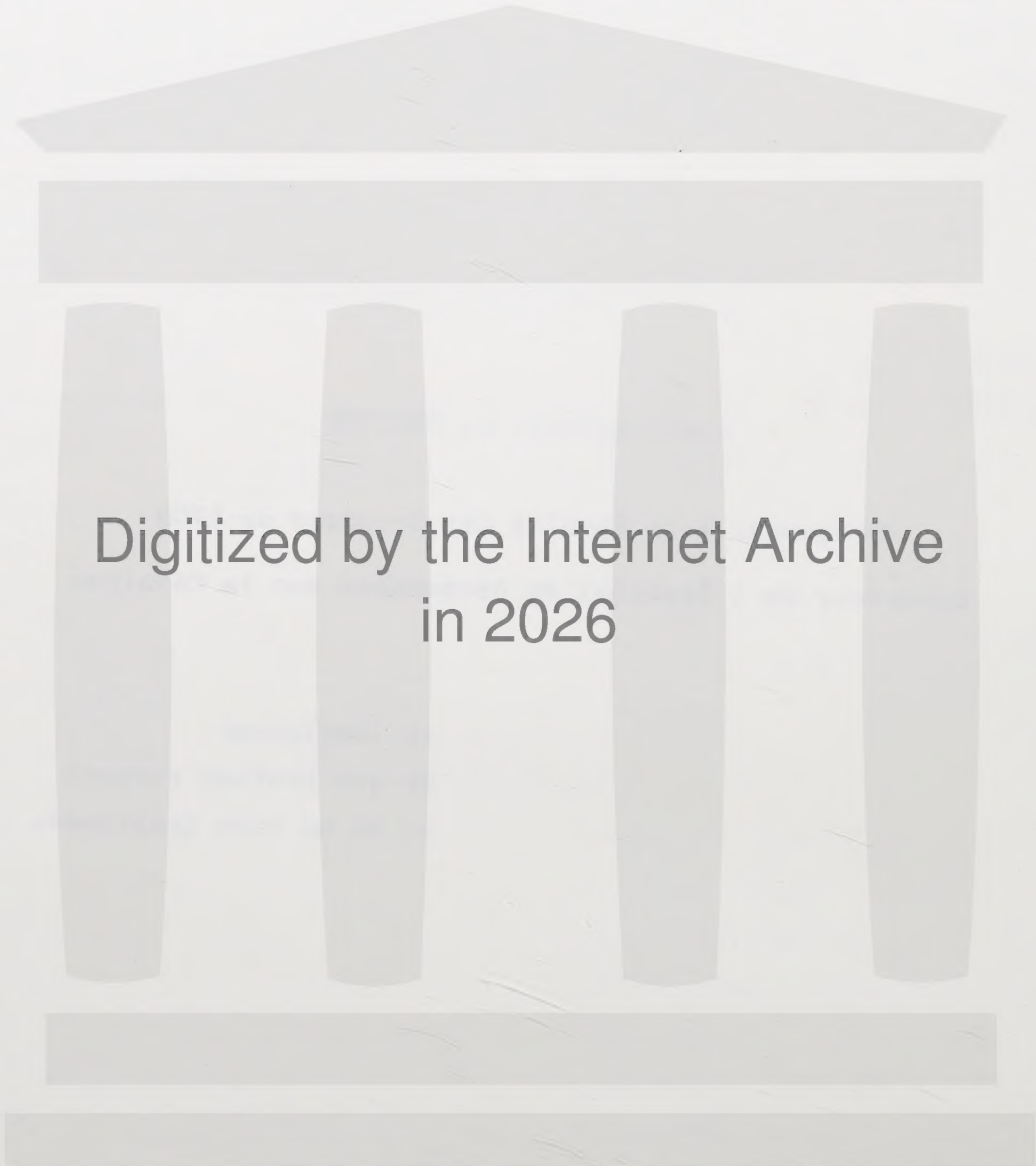
M. BURNET

A mon Maître, M. PRETTRE

Professeur à la Faculté des Sciences de LYON

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

en témoignage
de mon profond respect
et de ma vive gratitude.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0027

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ETAT DE DIVISION DE LA CALCITE SUR SES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été exécuté dans les Laboratoires de la Chaire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et de l'Institut de Recherches sur la Catalyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à leur Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée et pour l'appui que nous avons toujours trouvé auprès de lui.

Nous sommes heureux de dire notre très vive reconnaissance à Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, sous la direction duquel ce travail a été entrepris, pour l'intérêt constant et extrêmement attentif qu'il a manifesté tout au long de ces recherches.

Que Monsieur IMELIK, Mâitre de Recherches au C.N.R.S. veuille trouver ici l'expression de notre gratitude pour les remarques judicieuses qu'il nous a prodiguées.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur TEICHNER et Monsieur PERRIN de l'aide féconde qu'ils ont su nous apporter.

Nous sommes très heureux d'exprimer nos vifs remerciements à notre camarade GRAVELLE pour avoir accepté de réaliser pour nous, quelques mesures de chaleur de dissolution dans le microcalorimètre qu'il a su parfaitement mettre au point.

Nos remerciements vont également à Madame LENOIR pour nous avoir aimablement fourni de nombreux clichés pris au microscope électronique et à Madame MORAND pour son aide précieuse offerte lors de nos manipulations de spectrographie dans l'ultra-violet.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale du C.N.R.S. en la personne de Monsieur COULOMB.

Nous remercions Messieurs les Professeurs PRETTRE, EYRAUD, DREUX et TRAMBOUZE d'avoir accepté d'être les membres de notre jury.

Que tous nos camarades trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

Les réactions à l'état solide sont très souvent utilisées dans l'industrie. Naguère soumises au seul empirisme, elles ont fait l'objet depuis quelques années d'un grand nombre d'études. Assez paradoxalement, une réaction qui, industriellement, pose le moins de problèmes, a été choisie par la plupart des chercheurs pour définir l'influence de divers paramètres intervenant dans les réactions du type :

$$\text{solide}_1 \rightleftharpoons \text{solide}_2 + \text{gaz}.$$

Cette réaction est la décomposition thermique du carbonate de calcium ([1]) :

$$CO_3Ca \rightleftharpoons CaO + CO_2.$$

Ce choix se justifie cependant par la simplicité des méthodes qui permettent l'étude cinétique et thermodynamique de cette réaction. Il est en effet commode de suivre la décomposition thermique du carbonate de calcium dans des conditions extrêmement variées de température et de pression, par thermogravimétrie ou par manométrie. Mais, malgré une simplicité apparente, il est curieux de constater une grande divergence dans les résultats publiés ([2]) comme le montre l'étude critique que nous allons entreprendre maintenant.

A. ETUDE CINETIQUE

La cinétique de la décomposition thermique du carbonate de calcium a fait l'objet d'un grand nombre de travaux, non pas tellement pour l'intérêt qu'une telle étude peut présenter en soi, que dans l'espoir d'appliquer à toutes les réactions de ce type, les résultats trouvés. Différents facteurs ont été étudiés que nous allons passer brièvement en revue.

1°) Influence de l'atmosphère réactionnelle :

La réaction se traduisant par un départ de matière volatile, en l'occurence le gaz carbonique, il est évident que la cinétique apparente est influencée par la pression de ce gaz. On peut donc attendre des résultats qui différeront assez nettement selon que l'on opérera sous diverses pressions de gaz carbonique ou sous vide. Sous diverses pressions de gaz carbonique, SLONIM ([3]) trouve une cinétique obéissant à une loi de premier ordre et une énergie d'activation de 44 Kcal/mole. Dans des conditions opératoires sensiblement

identiques, SPLICHAL ([4]) puis ZAWADSKY ([5]) arrivent respectivement à des énergies d'activation de 37 et 41 Kcal/mole. SATTERFIELD et FEAKES ([6]), en décomposant des pastilles de carbonate de calcium obtenues par compression sous plusieurs tonnes, trouvent la valeur extrêmement élevée de 360 Kcal/mole. WERNICK ([7]) explique cette énergie d'activation inhabituelle par la difficulté qu'éprouve le gaz carbonique à s'échapper de la maille hexagonale compacte du cristal élémentaire. Remarquons cependant que cette hypothèse va à l'encontre du processus généralement admis pour de telles décompositions et selon lequel, le front réactionnel progresse de l'extérieur vers l'intérieur des cristaux. D'ailleurs dans le cas de pastilles agglomérées, la diffusion intergranulaire et non intracristalline doit jouer un rôle important.

HYATT, CUTLER et WADSWORTH ([8]) ont essayé de chiffrer l'influence de la pression de gaz carbonique en déterminant le taux de décomposition sous différentes pressions de gaz carbonique par rapport au taux de décomposition sous azote pur. Ils arrivent à la relation suivante :

$$R = \frac{(1-P_{CO_2})/P^{o}_{CO_2}}{B \cdot P_{CO_2} + \frac{1}{R_o}}$$

dans laquelle R_o est le taux de décomposition dans l'azote pur, R le taux de décomposition sous la pression P_{CO_2}, $P^{o}_{CO_2}$ la pression d'équilibre et B une constante.

Pour limiter l'influence du gaz carbonique, de nombreux auteurs ont travaillé sous des vides plus ou moins élevés. Sous des pressions de l'ordre de 10 à 75 mm . Hg, MAURAS ([9]) montre que la décomposition thermique isobare est d'ordre nul par rapport au réactif. Elle dépend seulement du flux de chaleur traversant la masse solide en réaction, d'où le rôle du gaz carbonique en tant que transporteur de calories. Dans l'intervalle 1000°K-1085°K, l'énergie d'activation aurait la valeur, anormalement faible de 11 Kcal/mole. La vitesse de décomposition varie de $2,34 \cdot 10^{-4}$ à 1000°K sous 1 000 mm . Hg à $3,25 \cdot 10^{-4}$ à 1084°K sous 75 mm . Hg. Sous vide dynamique de 10^{-2} mm . Hg, BRITTON, GREGG et WINSOR ([10]) trouvent une énergie d'activation de 35 Kcal/mole pour de gros cristaux de calcite et de 42 Kcal/mole pour de petits cristaux de calcite de diamètre compris entre 1,3 et 1,6 mm. L'ordre moyen varie autour de 0,74 pour

les premiers et 0,78 pour les seconds, valeurs sensiblement supérieures à 2/3, ordre théorique pour de telles réactions. Enfin tout récemment BARRET ([11])([12]) a signalé que la décomposition thermique sous vide d'un solide pulvérulent en un autre solide et un gaz, peut, selon les conditions, être régie soit par la cinétique chimique de la réaction, soit par un processus de diffusion. Il conclut que, dans ce dernier cas, l'énergie d'activation est la moitié de l'énergie d'activation chimique et l'ordre varie entre 1/3 et 2/3.

2°) Influence de la géométrie de l'enceinte réactionnelle :

Généralement effectuée par thermogravimétrie, l'étude de la décomposition du carbonate de calcium nécessite l'emploi d'une nacelle. Des travaux récents montrent que sa forme n'est pas indifférente. ZAWADSKY ([5]) avait déjà montré que cette réaction obéissait bien à la loi cinétique d'ordre 2/3 si le carbonate était en couche très mince. Plus récemment BARRET et PERRET ([13]) trouvent que l'ordre topochimique théorique 2/3 n'est vérifié dans de telle décomposition que si les normales à l'interface initiale du tas sont approximativement concourantes à l'intérieur du tas. Enfin MARCELLINI ([14]) obtient un ordre apparent variant de 0 à 2/3 selon qu'il utilise une nacelle profonde cylindrique ou conique.

3°) Influence de la germination :

D'après MAMPEL ([15]), la décomposition d'un solide tel que le carbonate de calcium est initialement d'un ordre supérieur à trois lorsqu'elle est liée à la formation de germes tels que CaO. Si cette germination est très rapide, elle n'apparait pas dans la courbe cinétique qui doit alors correspondre à une réaction d'ordre 2/3 comme le montrent GREGG, BRITTON et WINSOR ([10]). Pour éliminer cette étape initiale de germination, CREMER et NITSCH ([16]) se placent rapidement dans des conditions telles que l'équilibre soit entièrement déplacé dans le sens de la décomposition. Dans ce cas, en effet, la croissance des cristallites, fonction de la pression de gaz carbonique, est très rapide et l'on atteint dans les tous premiers temps de la réaction, la véritable cinétique de décomposition, c'est-à-dire celle qui correspond à l'ordre 2/3.

4°) Influence de facteurs divers :

Des facteurs très divers peuvent influencer la vitesse de décom-

position d'une réaction de ce type. SPENCER et TOPLEY ([17]) signalent l'influence du mode de préparation du carbonate d'argent sur la vitesse de décomposition thermique. Ils expliquent ceci par la présence d'ions étrangers introduits accidentellement dans le cristal lors de l'élaboration. MAC DONALD et HINSHELWOOD ([18]) arrivent à la même conclusion. GAY-LUSSAC et THENARD ([19]), HEDVALL ([20]), JANJIC, BRINER et PAILLARD ([21]) avaient déjà noté l'influence d'adjuvants solides en présence ou absence d'eau, sur la cinétique de décomposition du carbonate de calcium. D'ailleurs, la vapeur d'eau seule exerce également une action accélératrice sur la décomposition de ce sel. La nature de l'atmosphère gazeuse, azote, eau par exemple, joue également un rôle non négligeable dans un tel processus [SCHWOB ([22]), VALLET et RICHET ([23])]. SCHWOB en particulier ([22]) estime qu'un courant de vapeur d'eau favorise la réaction en accélérant le départ du gaz carbonique. La vapeur d'eau seule abaisse le seuil de décomposition de 50°C, et de 100°C si on opère en présence de 2 % de chlorure de calcium. Enfin le carbonate de calcium pouvant se présenter sous trois formes cristallines différentes, calcite rhomboédrique, aragonite orthorhombique et vatérite, la cinétique de décomposition doit également dépendre du type de cristal étudié. HACKSPILL ([24]) montre que l'aragonite se décompose sensiblement de la même façon que la calcite, mais il note que le carbonate naturel se comporte différemment du carbonate préparé en laboratoire. Ce sont aussi les conclusions de MATSUI, BITO, MURAYAMA et KADONO ([25]).

L'influence d'un dernier facteur, qui se rapporte plus directement à nos travaux, mérite une attention particulière.

5°) Influence du diamètre des particules :

Comme l'indiquent MAMPEL ([15]), BRADLEY, CALVIN et HUME ([26]), le diamètre des particules détermine la cinétique de décomposition des solides. La surface réactionnelle a en effet une très grande importance par sa grandeur d'abord et ses propriétés ensuite. FURNAS ([27]), JOSEPH et BITSIENES ([28]) montrent que, sur la calcite, l'interface progresse linéairement avec le temps, de l'extérieur à l'intérieur, ce que confirment HYATT, CUTLER et WADSWORTH ([8]) en opérant sur de gros cristaux de calcite clivés en plaques minces dont la surface varie peu au cours des premiers instants de la réaction. MAMPEL ([15]) indique trois lois cinétiques selon la valeur de v/r où v est la vitesse de

progression de l'interface réactionnelle et r le rayon moyen de la poudre. SPENCER et TOPLEY ([17]) trouvent que ce rapport obéit pour du carbonate d'argent précipité à la loi de décomposition :

$$v/r = [\ 1 - \sqrt[3]{1 - a}]/t$$

où a est la fonction décomposée au temps t.

WHITING et TURNER ([29]), décomposant des cristaux de carbonate de calcium de tailles différentes, observent sous pression de gaz carbonique, une augmentation de pourcentage de calcite dissociée à température égale, lorsque diminuent les dimensions cristallines. Aucune valeur d'énergie d'activation n'est toutefois notée. Selon les théories de germination de MAMPEL ([15]) et d'autres, la vitesse réactionnelle doit être influencée par la surface spécifique des cristaux. Le nombre de germes initiaux est en effet proportionnel à cette grandeur.

Tout récemment, AIGUEPERSE ([30]) étudiant la décomposition thermique sous vide élevée d'hydroxyde de nickel en grains de dimensions différentes, trouve une énergie d'activation de 17,9 Kcal/mole pour les plus gros cristaux et une énergie d'activation de 19,3 Kcal/mole pour les plus petits.

B. ETUDE THERMODYNAMIQUE

La mesure de la pression d'équilibre de la réaction

$$\text{solide}_1 \rightleftharpoons \text{solide}_2 + \text{gaz} \qquad \text{ou}$$

$$Co_3Ca \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

à une température donnée permet d'approcher classiquement les valeurs de l'enthalpie, de l'énergie libre et de l'entropie de la réaction. Aussi un très grand nombre d'auteurs, par des moyens divers, ont-ils essayé de déterminer les constantes de cet équilibre. Différents dispositifs ont été mis en oeuvre et les résultats comparés avec les résultats des calculs thermodynamiques classiques.

1°) Dispositifs expérimentaux :

Le système étudié est monovariant selon la règle des phases

$v = C + 2 - \pi$ ou $C = 2$ $\pi = 3$.

A toute température correspond une pression donnée d'équilibre et inversement. Les auteurs ont donc mesuré une pression d'équilibre pour une température fixe

ou, pour une pression de gaz fixée à l'avance, ont déterminé la température de début de décomposition.

a) - Mesures statiques

DEBRAY ([31]) dans un dispositif entièrement clos et isotherme mesure au manomètre la pression d'équilibre du système en réaction. LE CHATELIER ([32]) POTT ([33]), ZAVRIEFF ([34]), JOHNSTON ([35]), SMYTH et ADAMS ([36]), ANDRUSSOW ([37]), MITCHELL ([38]), WHITING et TURNER ([29]), JANJIC, BRINER et PAILLARD ([21]) et tout récemment CREMER et NITSCH ([16]) utilisent la même méthode.

b) - Mesures dynamiques

Dans les mesures dynamiques, un courant de gaz carbonique, à une pression déterminée, balaye l'enceinte réactionnelle. Le solide est soumis à une élévation régulière de température et l'on note la température de début de décomposition qui est décelée soit par variation de pression : ANDRUSSOW ([37]), BACKSTRÖM ([39]), TAMARU, SIOMI et ADATI ([40]), MATSUI ([41]), HACKSPILL ([42]), soit par une variation de poids : BRILL ([43]), ZAVRIEFF ([34]), RIESENFELD ([44]), TAMARU, SIOMI et ADATI ([40]). On peut également opérer par analyse thermique différentielle et le début de décomposition est signalé par l'apparition d'un pic de température : MATSUI ([41]).

Les résultats des études cinétiques étaient peu concluants. Pour les mêmes raisons, il en est vraisemblablement de même avec les données thermodynamiques expérimentales. La chaleur de formation du carbonate de calcium, calculée d'après les données thermodynamiques du "Bureau of Standards" est de 42,50 Kcal/mole à 273° K et 39,5 Kcal/mole à 1173° K ([45])([46]). Les déterminations expérimentales de cette grandeur ont conduit à des résultats assez discordants. Des études critiques ont été faites par ZAVRIEFF ([34]), RIESENFELD ([44]) et tout récemment MAURAS ([9]). Parmi les principales sources d'erreurs nous pouvons signaler une mauvaise position du thermocouple de mesure ([37]) ou son absence ([29]), un dégazage pré-expérimental insuffisant ([35]), des fuites dans l'appareillage ([21]), aucune correction de différence de température entre le four et le reste de l'appareillage n'est, sinon calculée, du moins notée, l'échantillon de carbonate de calcium est placé dans une nacelle en quartz ([37]) - or la silice déplace l'anhydride carbonique de ses sels :

$$CO_3Ca + SiO_2 \rightleftharpoons Ca\ SiO_3 + CO_2 -$$

les masses de carbonate en réaction peuvent être importantes ([32]) et l'isothermicité de l'échantillon douteuse. Certains auteurs n'indiquent pas la nature cristalline de leur carbonate ([21]). Enfin bien que VALLET et RICHET aient montré que la vitesse de chauffe soit importante pour la réalisation de l'équilibre, la parfaite reproductibilité du mode de chauffage n'a jamais fait jusque là, l'objet de soins particuliers.

Le tableau suivant donne les pressions d'équilibre mesurées par différents auteurs ramenées aux deux températures de 700 et 800°C ([37]).

TABLEAU I

t°C	Valeur observée en mm	référence
700	32,0	([21])
	31,4	([37])
	25,3	([35])
	50	([44])
	43	([34])
	11,6	([9])
800	206,0	([21])
	208	([37])
	183	([35])
	195	([44])
	197	([34])
	201	([40])
	101	([9])

Quoiqu'il en soit, de nombreux calculs de vérification théoriques ([47])([48]) ont été exécutés sur les travaux indiqués ci-dessus et leurs résultats sont en parfait accord avec les valeurs trouvées par JOHNSTON ([35]), ANDRUSSOW ([37]), TAMARU, SIOMI et ADATI ([40]), JANJIC, BRINER et PAILLARD ([21]).

2°) Rôle des agents extérieurs :

ZAVRIEFF ([34]) comme LE CHATELIER ([32]) note que les carbonates de lithium ou de sodium abaissent le seuil thermique de la réaction. La pression d'équilibre est différente selon que l'on travaille en atmosphère inerte ou en présence de gaz carbonique (HACKSPILL ([42])).

L'étude bibliographique critique de la décomposition du carbonate de calcium met en relief un certain nombre de lacunes et un manque de rigueur dans l'expérimentation. Celà est vraisemblablement dû à la difficulté de la réalisation correcte des expériences et à la méconnaissance de l'influence d'un certain nombre de facteurs. Nous avons repris cette étude dans des conditions expérimentales bien définies et aussi simples que possible (vide dynamique de $5 \cdot 10^{-5}$ mm . Hg) en nous attachant à définir l'influence du diamètre des cristallites. Pour cela nous avons dû préparer des échantillons de calcite de granulométrie variée, puis nous avons effectué des études cinétiques dans des conditions aussi reproductibles que possible. Nous avons ensuite calculé les chaleurs de réaction de nos différents échantillons de calcite, à partir de mesures de pression de décomposition à l'équilibre entre 700 et 800°C environ afin de mettre en évidence l'influence possible de la dimension cristalline sur les propriétés thermodynamiques des cristaux.

Nous exposerons successivement nos techniques expérimentales d'étude générale, les méthodes utilisées pour la préparation des échantillons, les propriétés de ces échantillons, enfin les résultats de l'étude cinétique et de l'étude thermodynamique.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude de la décomposition du carbonate de calcium en fonction du diamètre des grains exige la préparation de cristaux de calcite pure de dimensions variées. Nous devons également nous attacher à obtenir des cristaux aussi petits que possible et le contrôle de leur nature, l'étude des propriétés physico-chimiques particulières dues à leur état de division nous amène à utiliser diverses méthodes expérimentales que nous allons brièvement examiner. Après chaque préparation nous avons d'abord vérifié l'état cristallin et la pureté de nos échantillons, mesuré la dimension des cristallites et leur surface spécifique, enfin déterminé le seuil de décomposition thermique.

1°) Détermination de la structure aux rayons X ([49])([50]) :

Les cristaux obtenus sont fixés sur une aiguille de pyrex très fine, enduite de vaseline, dont les raies sont connues. Une diffraction de DEBYE et SCHERRER pendant 3 heures sous 30 kV et 5 mA de courant anticathodique - anticathode en cuivre et filtre en nickel - nous permet de comparer nos clichés avec des raies étalons ([51])([52])([53])([54])([55]).

2°) Analyses spectrales dans l'ultra-violet :

Les impuretés présentes ont été analysées qualitativement par spectrographie d'émission dans l'ultra-violet, sur spectrographe Hilger, dans un arc au graphite alimenté sous 30 V et 15 A pendant 15 secondes. Les dosages quantitatifs utilisent les mêmes appareils auxquels sont joints des stoboscopes spéciaux diminuant logarithmiquement suivant une direction radiale, l'intensité du pinceau incident. Les courbes d'étalonnage du noircissement de la plaque Kodak "Uniform Gamma" nous ont été fournies par les laboratoires de recherches de la Société "Les Electrodes de Savoie".

3°) Mesure des densités :

La méthode que nous avons utilisée est parfaitement bien décri-

te par BACHELARD ([56]). Nous opérons dans un picnomètre, sous vide, à température bien déterminée. La poudre longuement dégazée déplace un volume de benzène dont le poids est mesuré.

4°) Evaluation des dimensions des cristaux au microscope électronique ([57]) :

L'échantillon est placé sur une membrane de collodion obtenue par évaporation d'une solution amylique à 1 % de nitrate de cellulose. Dans certains cas, une membrane en carbone, plus résistante, produite par évaporation sous vide, est employée. Nous prenons plusieurs clichés du même échantillon.

5°) Mesure des surfaces spécifiques : (figure n° 1)([58])

La théorie de BRUNAUER, EMETT et TELLER nous permet d'évaluer cette grandeur à partir d'une transformée linéaire de la courbe expérimentale d'adsorption $q = f(p)$ où q est le poids d'un gaz connu adsorbé sur l'échantillon pour une pression partielle p de ce gaz. Ces deux quantités sont prises à l'équilibre d'adsorption, à une température bien déterminée. Le tracé de l'isotherme peut se faire à partir de données gravimétriques ou manométriques. Nous avons principalement utilisé la première méthode en nous servant de l'appareil de la figure n° 1.

Il comprend une rampe à vide en pyrex permettant d'obtenir un vide dynamique et statique de 10^{-6} mm . Hg dans une balance EYRAUD ([59])([60])([61]) à enregistrement automatique par potentiomètre Meci. Cette balance permet évidemment l'enregistrement des augmentations de poids de l'échantillon pendant l'adsorption. La précision est de l'ordre de 0,1 mg pour des adsorptions moyennes de 10 mg. L'enregistreur Meci est du type électronique au 1/100 mV, à tarage automatique. Un jeu de cavaliers au 1/100 mg à l'intérieur de la balance fournit l'enregistrement de poids étalons. Le tarage du potentiomètre enregistreur est réalisé sur un potentiomètre étalon. Un pont de WHEATSTONE attaqué par un élément WESTON donne des tensions correctes au 1/1000 mV lorsqu'aucun courant n'est débité dans le pont. Un microampèremètre permet de vérifier son parfait équilibre.

Une rampe à gaz reliée à la rampe à vide et à la balance par l'intermédiaire d'une valve de FUGASSI sert à introduire dans cette dernière le gaz

utilisé pour l'adsorption. Les pressions d'équilibre de ce gaz sont lues sur une jauge de MAC LEOD ([14]) qui après étalonnage mesure des pressions allant de 5 . 10^{-5} mm . Hg à 2 mm . Hg environ avec une précision relative supérieure au 1/250. Les niveaux du mercure dans la jauge sont lus au cathétomètre qui sert également à régler la verticalité du tube de compression, du tube manométrique de la jauge et d'une règle graduée. Une lumière froide éclaire l'ensemble et assure une bonne visibilité des graduations et des ménisques. Il est en effet nécessaire d'effectuer les corrections de pression dues à la non ascension du mercure dans les tubes étroits et de calculer la hauteur du cylindre équivalent ([62]).

La température est contrôlée par trois thermocouples identiques cuivre-constantan. L'un d'eux est plongé dans de la glace fondante à travers une gaine en pyrex, le second dans de l'azote liquide à travers une gaine en pyrex, et le troisième à l'intérieur de la balance, au voisinage immédiat du carbonate de calcium. Le courant thermoélectrique est mesuré au pont de WHEATSTONE avec une précision de $\pm$ 0,02 mV ce qui permet d'estimer la température à $\pm$ 1°C.

Nous avons remarqué que le carbonate de calcium placé sous vide dans une nacelle au centre du tube laboratoire et refroidi extérieurement, ne prend jamais la température du bain thermostatique (fig. n° 2). Pour pallier cet inconvénient nous introduisons temporairement avant chaque refroidissement de l'hélium dans le tube laboratoire sous des pressions de l'ordre de 5 mm . Hg, repérées au manomètre ([14]). Aussi dès les premiers instants de l'adsorption, le carbonate est à la température désirée. Le thermocouple ci-dessus indiqué sert à apprécier la température de l'échantillon, voisine de celle de l'azote liquide et non de déterminer sa valeur exacte, rôle dévolu au thermomètre à oxygène beaucoup plus sensible. Ce dernier est plongé dans le bain cryostatique avant chaque manipulation.

Indiquons très rapidement la théorie et la pratique de nos manipulations. Le gaz adsorbant est du krypton. De tous récents travaux ([63])-([64]) indiquent une surface moléculaire de 19,8 $\mathring{A}^2$, utilisable pour des mesures de surface spécifique. Sur un mètre carré de surface du solide, il y a donc :

$$\frac{83,8 \cdot 5,05 \cdot 10^{18}}{6,023 \cdot 10^{23}}$$ g de krypton adsorbé et un milligram-

Fig 1

Figure n° 1

a — pompe à palette anti-retour. Vide primaire limite 10^{-2} mm. Hg

b — piège à eau rempli de P_2O_5 déposé sur billes de verre

c — robinet d'arrêt à grand vide, rôdé émeri, graissé à l'apiézon N (tension de vapeur de cette huile à 20°C : 10^{-8} mm . Hg)

d, d' — sécurité d'eau et de vide : la pompe à vapeur de mercure cesse de fonctionner dans le cas de fuites importantes dans l'appareil ou d'arrêt accidentel de son refroidissement en f

e — réserve vide primaire (6 l.)

f — refroidisseur à eau

g — pompe à vapeur de mercure. Chauffage par résistance de 200 watts, vide secondaire limite 10^{-6} mm . Hg à 20°C avec piégeage à l'azote liquide

h — piège à eau

j — jauge de Mac Leod

l — manomètre à mercure de 1200 mm

m — piège à azote liquide évitant toute entrée de vapeur de mercure dans le coffre de la balance

n — balance EYRAUD

o — four électrique ou Dewar à azote liquide entourant le tube laboratoire

r — valve de Fugassi

s — bouteille d'hélium à 99,99 % ouverte au marteau magnétique

u — bouteille de krypton à 99 % .

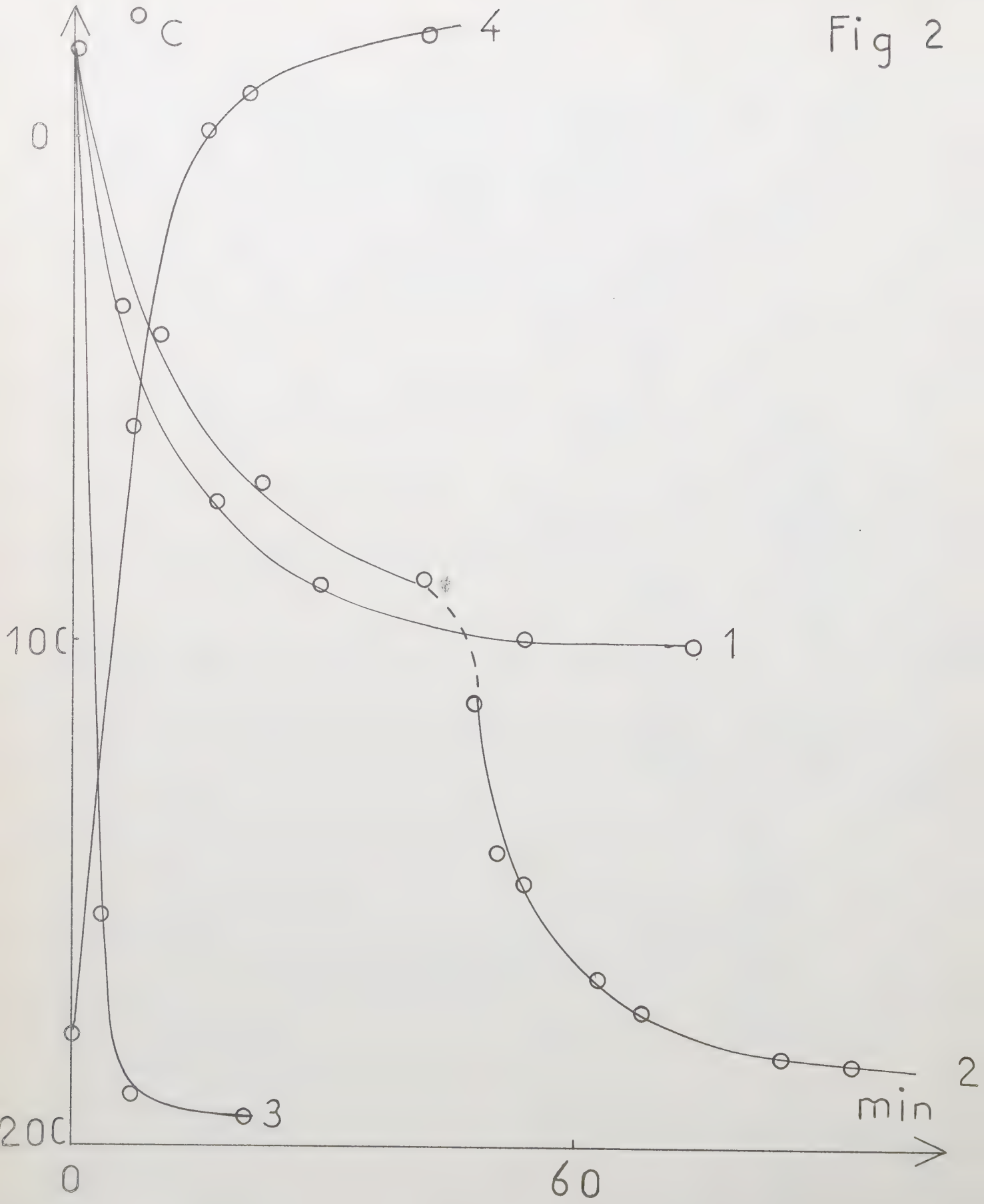


Fig 2

Figure n° 2

Courbe dynamique de refroidissement d'un échantillon de carbonate par bain d'azote liquide.

Courbe 1 : tube laboratoire dans l'azote liquide, échantillon suspendu dans l'axe du tube. Vide de 10^{-4} mm . Hg dans ce tube. Départ en 0.

Courbe 2 : Idem à 1 jusqu'au pointillé. Après le pointillé le vide passe à 10^{-2} mm . Hg dans le tube.

Courbe 3 : Pression de 760 mm . Hg d'air ou de 5 mm . Hg d'hélium.

Courbe 4 : Réchauffement de 2 par suppression de l'azote liquide.

me de l'adsorbat correspond à 1,423 m^2 de surface de l'adsorbant ([56]). Le krypton permet de mesurer ainsi, grâce à des relativement grandes variations de poids, de petites surfaces spécifiques. Ce qui est le cas pour nos gros cristaux de carbonate de calcium.

La précision de mesure d'une surface est ainsi de l'ordre du 1/100 mais la validité même de la théorie limite cette précision au 1/10 seulement.

Initialement la transformée linéaire de BRUNAUER, EMMETT et TELLER ([58]) a été calculée à partir d'isothermes d'adsorption d'azote, en admettant que l'adsorbat est à l'état liquide. En ce qui nous concerne, le krypton devrait se présenter à l'état solide sur l'adsorbant à la température de -195, 5°C, ce gaz se solidifiant à -157,2°C. Des mesures récentes de mobilité des adsorbats de ce type ([65])([66])([67]), militent en faveur d'une adsorption à l'état liquide. De nombreux auteurs utilisent la tension de vapeur du krypton liquide extrapolée à 77,6°K aussi bien pour des mesures de surface que pour des mesures de chaleurs isostériques d'adsorption. MALDEN et MARSCH ([68]) ainsi que d'autres auteurs ([63])([64])([66])([69])([70]) utilisent les valeurs proposées par BEEBE, BECKWITH et HONIG ([71]) par extrapolation de la formule de MEITHUIZEN et CROMMELIN ([72]) :

$$\log P = \frac{-899,979}{T} - 12,55400 \log T + 31,50311 + 0,00175105\ T$$

dans laquelle la pression est exprimée en atmosphère c'est-à-dire 75,9529 cm.Hg. MALDEN et MARSCH ([68]) ne prennent pas en considération les valeurs plus élevées données par PETERS et WEILL ([73]) MICHELS ([74]) et par ALLEN et MOORE ([75]). Nous avons utilisé les valeurs données par la relation de MEITHUIZEN et CROMMELIN ([72]) qui est la plus fréquemment citée. Ces valeurs sont les suivantes : 2,63 mm . Hg à 77,6°K, 2,87 mm . Hg à 78°K et 3,72 mm . Hg à 79,2°K. Notons que malgré les variations importantes de la tension de vapeur saturante du krypton avec la température, l'expérience montre qu'une incertitude de l'ordre de 1/2 degré, ne modifie pas sensiblement la valeur mesurée de la surface spécifique.

Pour la réalisation des mesures de surface nous opérons de la manière suivante : nous desséchons à l'étuve pendant 2 h à 120°C, le carbonate de calcium qui est introduit après refroidissement dans une nacelle en pyrex à plusieurs plateaux. Sa masse est déterminée au 1/10 mg près. L'échantillon fixé à un plateau de la balance est soumis à un vide dynamique de 10^{-6} mm . Hg pendant 12 heures à 20°C environ. Les cristaux sont alors refroidis par un bain ther-

mostatique d'azote liquide après introduction d'hélium dans l'appareil. La température désirée atteinte, l'hélium est rapidement pompé. Nous passons en vide statique et introduisons le krypton.

Les surfaces à l'azote ont été exécutées dans un appareil volumétrique identique à celui proposé par BRUNAUER, EMMETT et TELLER ([76])([77]) mais simplifié ([78]). Avant toute mesure, un four réglé par un thermomètre à contact disposé au voisinage de l'ampoule d'adsorption, assure le dégazage de l'échantillon sous un vide de 10^{-3} mm . Hg et à une température de 120°C. La température du bain cryostatique est prise à l'aide d'un thermomètre à oxygène. La dépression due à l'adsorption d'azote est suivie au cathétomètre.

6°) Analyse thermique différentielle :

Afin de déterminer le seuil de décomposition thermique d'un échantillon, nous avons effectué quelques essais d'analyse thermique différentielle avec l'appareillage décrit par WEILL ([78]). Un four vertical à résistance de platine, chauffe un tube laboratoire en alumine frittée. La montée linéaire de température est réalisée manuellement à l'aide d'un alternostat ([79]). Dans ce tube central sont suspendues trois éprouvettes en alumine rendues solidaires par un enroulement de fils Kanthal. Deux éprouvettes contiennent du kieselghur préalablement calciné à 1 000°C pendant 48 h et tassé. Cette substance ne subit aucune transformation thermique appréciable au cours du chauffage et sert de témoin. La troisième éprouvette contient l'échantillon à étudier.

Un thermocouple Platine-Platine rhodié à 10 %, plongé dans le kieselghur donne la température de l'ensemble. Un montage différentiel indique la différence de température entre le témoin et l'échantillon. Un potentiomètre "X-Y" enregistre les températures en ordonnées et les différences de température en abcisse. Les raccords du fil du thermocouple - fils de l'enregistreur, blindés électriquement, sont plongés dans de la glace fondante à travers une gaine en pyrex. La sensibilité est de 10 mV/250 mm en ordonnée (0°C - 1038°C) et de 1 mV en abscisse (0°C - 148°C). La précision est de l'ordre $\pm$ 1°C.

Nous pouvons exécuter cette manipulation sous vide dynamique grâce à un groupe de pompage classique. L'étanchéité du tube d'alumine a été vérifiée sous vide de 10^{-2} mm . Hg.

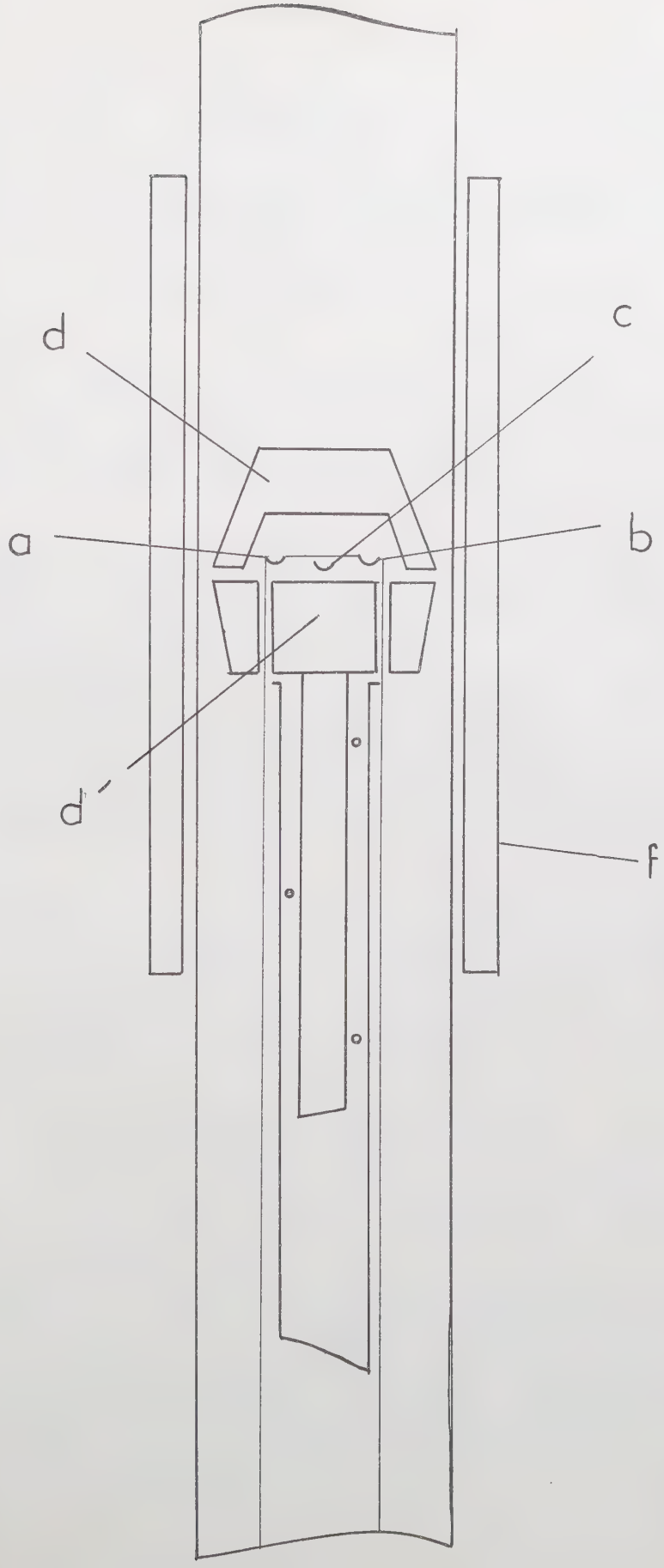
7°) Microanalyse thermique différentielle :

Cet appareil réalisé par PERRIN ([80]) est sensiblement identique à celui décrit par MAZIERES ([81])([82]). Il permet d'opérer sur de très petites quantités d'échantillon - de l'ordre du microgramme - et de connâitre avec une grande précision, la température du phénomène observé.

La figure n° 3 précise le montage utilisé. A et B sont les soudures d'un thermocouple différentiel en platine-platine rhodié à 10 % de 0,04 mm de diamètre. La soudure B sert de référence alors que la soudure A, de forme spéciale, permet de recevoir l'échantillon. La soudure C repère la température des deux autres. A,B et C sont montées symétriquement les unes par rapport aux autres. Les masses métalliques D et D' ont pour but d'uniformiser la température autour des thermocouples. Le chauffage est réalisé par utilisation d'un four électrique f de 1000 watts à double bobinage non inductif. Un alternostat permet d'élever régulièrement la température de 15°C par minute. Un courant gazeux (de l'air, dans notre cas) à débit constant balaye l'échantillon.

Ce montage très sensible permet de repérer des pics correspondant à des effets thermiques très faibles, de l'ordre du 1/10°C, et d'opérer sous atmosphère contrôlée.

Fig 3



CHAPITRE II

PREPARATION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ECHANTILLONS.

A . PREPARATION

La première difficulté que nous avons rencontrée, a été la préparation de cristaux de calcite très pure, de dimensions aussi différentes que possible d'un échantillon à l'autre, mais aussi identiques que possible pour un même échantillon.

Le carbonate artificiel peut se préparer en laboratoire ([2]) par action directe du gaz carbonique sur une solution aqueuse de chaux ([83]) ou par double décomposition entre carbonate de sodium et chlorure de calcium ([84])([85]). Mais les microcristaux obtenus au début de la réaction présentent la propriété de s'agglomérer entre eux et de grossir très rapidement. Aussi, pour éviter ce grossissement, certains auteurs ont-ils essayé d'opérer en présence de polyols ou d'aminoacides ([86-91]), ou encore de microbulles gazeuses produites au sein même du milieu réactionnel ([92]).

La température ([93])([94]), l'acidité ([95]), la vitesse d'agitation du milieu ([96])([97]) et le temps de dépôt après précipitation des cristaux influent également sur les dimensions et la maille des cristallites obtenus ([98]). RYOKICHI ([99]) eut l'idée d'opérer en présence d'un faisceau d'ultra-sons.

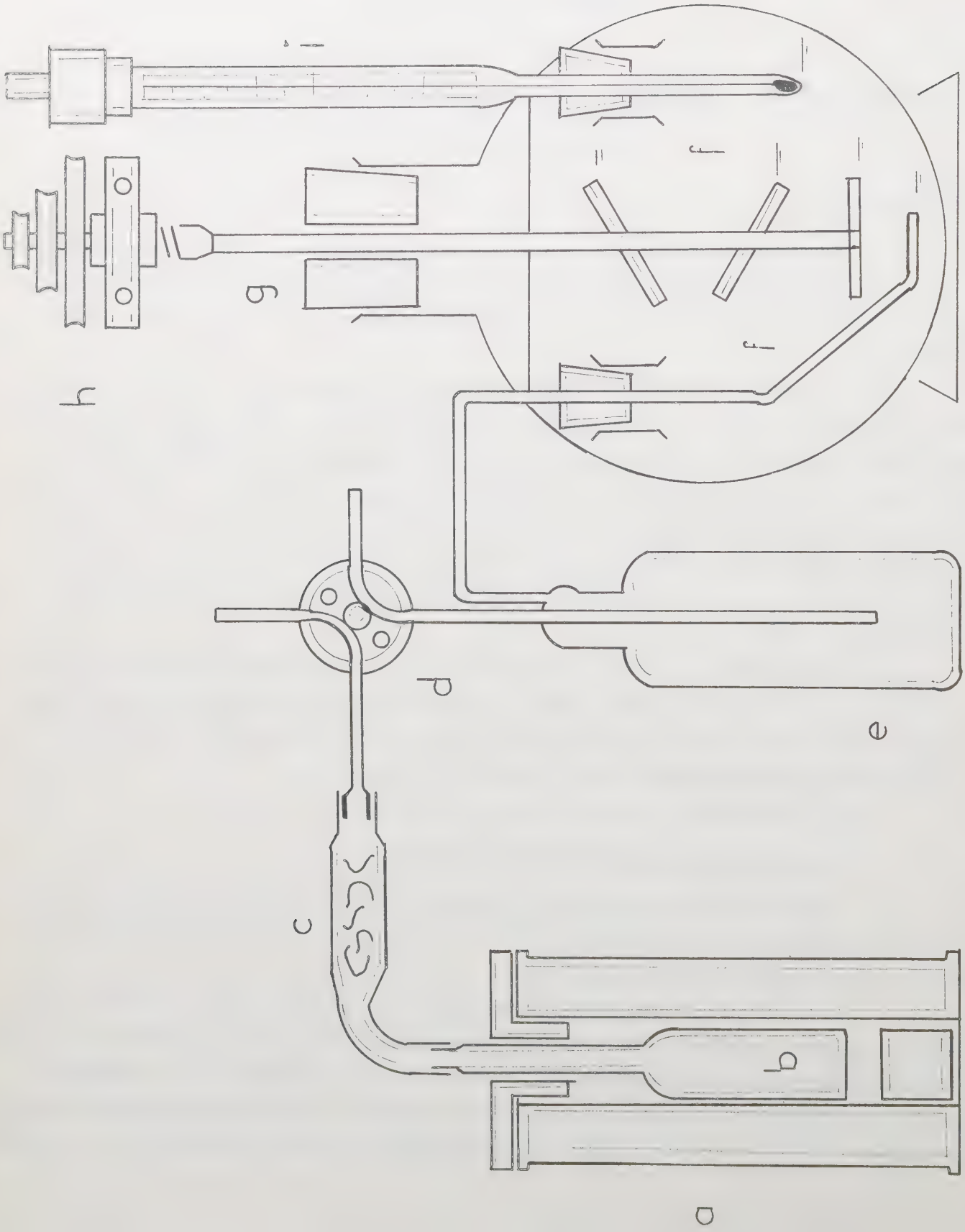
Voici les méthodes que nous avons adoptées :

1°) Action du gaz carbonique sur la chaux :

Nous envoyons une quantité connue de gaz carbonique dans une solution aqueuse saturée de chaux à 18°C ([100]). Le carbonate de calcium précipite. La figure n° 4 représente l'appareil utilisé.

Le creuset b contient du carbonate de manganèse très pur. Sa décomposition thermique, carbonate la solution f dont la température est réglée au 1/10°C prés. Tout excès de gaz carbonique doit être évité qui dissoudrait le carbonate à l'état de bicarbonate ([2]). Aussi une quantité connue de carbonate de manganèse est-elle utilisée. Dans le cas de l'emploi d'une bouteille de gaz carbonique à 70 kg/cm^2

Fig 4



de pression, un débimètre étalonné contrôle le passage du gaz.

Un agitateur puissant g brasse le mélange. Le pH réactionnel est mesuré par deux électrodes en verre et au calomel. La bourre de laine de verre c évite toute projection de carbonate de manganèse. e est un réservoir de sécurité. Avec 5 l d'eau bidistillée contenant 6 g de chaux en solution, un débit d'une bulle à la seconde à travers un capillaire de 1 mm pendant 180 min., nous obtenons, après repos d'une nuit à 20°C, filtration et séchage, 6 g de carbonate de calcium très blanc. Le pH égal à 11 en début de manipulation, passe finalement à 7 après dépôt.

Le sel se présente sous forme de cristaux allongés, homogènes, de 4 microns de long environ et de 1 micron de large. Le cliché pris au microscope électronique est identique à celui obtenu par SHIRAISHI au Japon ([101])([102])(fig. n°5-1)

L'examen par diffraction révèle que cet échantillon est de la calcite et non de l'aragonite ou de la vatérite, en accord avec les valeurs données par HANAWALT ([55])(Tableau II).

L'analyse spectrographique dans l'ultra-violet indique la présence de 0,3 % de magnésium dans notre échantillon en tant que principale impureté décelable. Les autres éléments se présentent à l'état de traces après filtration des boues de dissolution de la chaux dans l'eau.

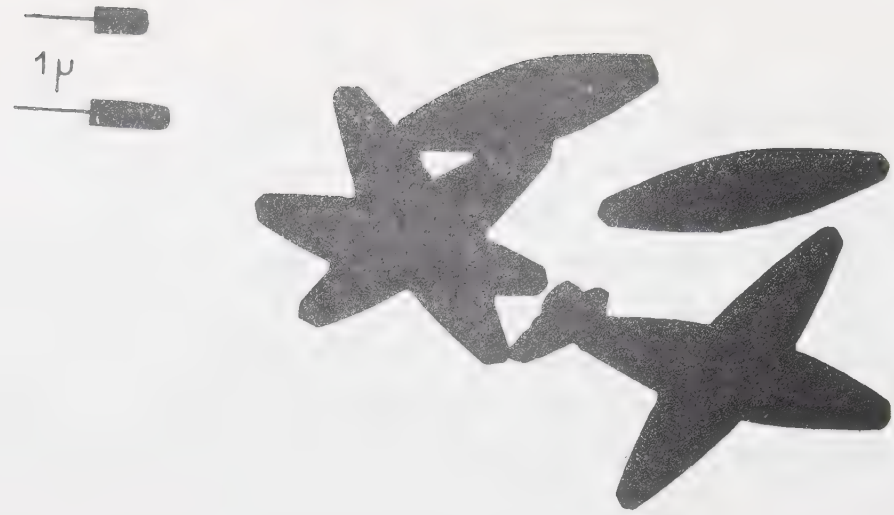
D'après la "perte au feu", effectuée dans un four électrique à 1080°C pendant 12 heures, la teneur en carbonate de calcium est de l'ordre de 99,5 %.

La densité mesurée sous vide est de 2,65 à 20°C. La valeur adoptée ordinairement est 2,71 à la même température ([103]).

Poursuivant nos recherches de préparation, nous avons repris la même méthode mais en la modifiant de la façon suivante : la filtration immédiate du précipité fournit des cristaux de carbonate de calcium très petits, de 0,1 à 0,5 micron, mais amorphes et non homogènes. Si l'on attend 10 min. avant filtration, ces cristaux ont régulièrement 1 micron de long et 0,5 micron de large. Ils sont homogènes (fig. n° 5-2). Si on opére à 0°C, les cristaux déposés au bout de 12 heures ont de 8 à 10 microns de long et de 2 à 3 microns de large. Ils sont également très homogènes.

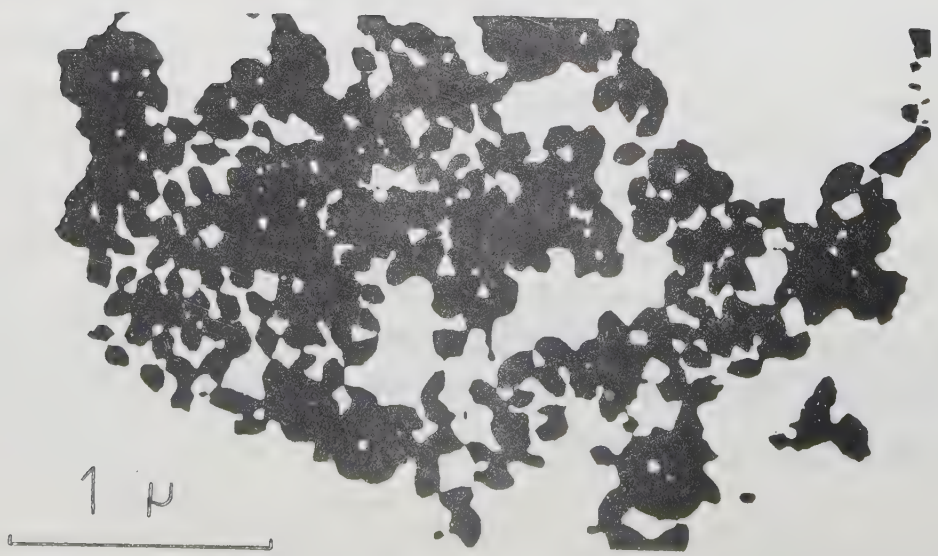
Un faisceau d'ultra-sons ([99]), émis par un appareil de 150 watts au sein de la solution avant filtration immédiate ne fournit pas de cristaux plus petits que 0,1 micron.

Fig 5



1

2



3

TABLEAU II

RAYONS X DE CO_3Ca

N° raies	l en mm	d en Å	I/I_o	Réf d	Réf I/I_o
1	31,0	3,845	m	3,86	0,08
2	39,5	3,030	TF	3,04	1,00
3	48,4	2,487	F	2,49	0,20
4	53,0	2,279	F	2,28	0,24
5	58,0	2,091	F	2,09	0,20
6	63,8	1,909	F	1,92	0,32
7	65,3	1,868	F	1,87	0,24
8	77,1	1,602	f	1,60	0,16
9	81,5	1,523	f	1,51	0,12
10	84,6	1,476	ff	1,475	0,05
11	87,0	1,436	m	1,439	0,08
12	88,1	1,419	f	1,425	0,05
13	93,0	1,354	ttf	1,350	0,03
14	97,8	1,296	f	1,295	0,05
15	102,5	1,245	tf	1,245	0,05
16	109,5	1,187	tf	1,179	0,06
17	112,5	1,150	m	1,150	0,05
18	113,8	1,042	ttf	1,045	0,03

Si on opère sous vide ([104]) il s'est avéré impossible de dissoudre une quantité quelconque de gaz carbonique dans la solution calcique. Cette dernière, malgré le barbotage intense au sein du liquide reste toujours claire.

En abaissant la concentration de la chaux à 0,5 g dans 2,5 l d'eau ([100]), les cristaux s'arrondissent et tendent vers un diamètre d'un micron après repos.

Il en est de même en augmentant la solubilité de la chaux par la présence de polyols très purs ([105]). 4 g de chaux sont solubilisés dans 1,5 l d'eau et 65 cm^3 de glycérine. La carbonatation fournit, après repos, un précipité crémeux de cristaux arrondis de 2 microns.

L'addition de soude - 0,2 g pour 6 g de chaux et 5 l d'eau relève le pH final de la solution à la valeur initiale pH = 11. Les cristaux obtenus dans ces conditions sont fins et irréguliers.

La présence de 0,2 g de gélatine très pure ([86]), et de 1,2 g de soude sur 6 g de chaux et 5 l d'eau entraîne la formation de mousses importantes au cours de la réaction. Les cristaux ronds de 1 micron de diamètre sont réguliers et identiques pendant la formation et après dépôt.

Nous concluons à la nécessité de laisser reposer le précipité afin d'obtenir des cristaux homogènes bien que cette attente fasse augmenter la taille des grains.

Il va de soi que les cristaux préparés en présence de substances chimiques étrangères solubles sont lavés suffisamment longtemps jusqu'à l'élimination des impuretés. Leur pureté est d'ailleurs contrôlée par la suite. Ils sont rejetés, si celle-ci n'est pas satisfaisante.

2°) Action du carbonate de sodium sur le chlorure de calcium :

Une solution de 133 g/l de chlorure de calcium est mélangée à volume égal, dans l'appareil vu ci-dessus, à une solution de carbonate de sodium à 127 g/l, additionnée de 8 g/l de soude ([6]) ([84])([85])([106])([107]). Une agitation intense est nécessaire. Le pH final est 9. SATTERFIELD et FEAKES ([6]) proposent d'utiliser une solution à 55,5 g/100 cm^3 de chlorure de calcium et une solution à 18 g/100 cm^3 de carbonate de sodium.

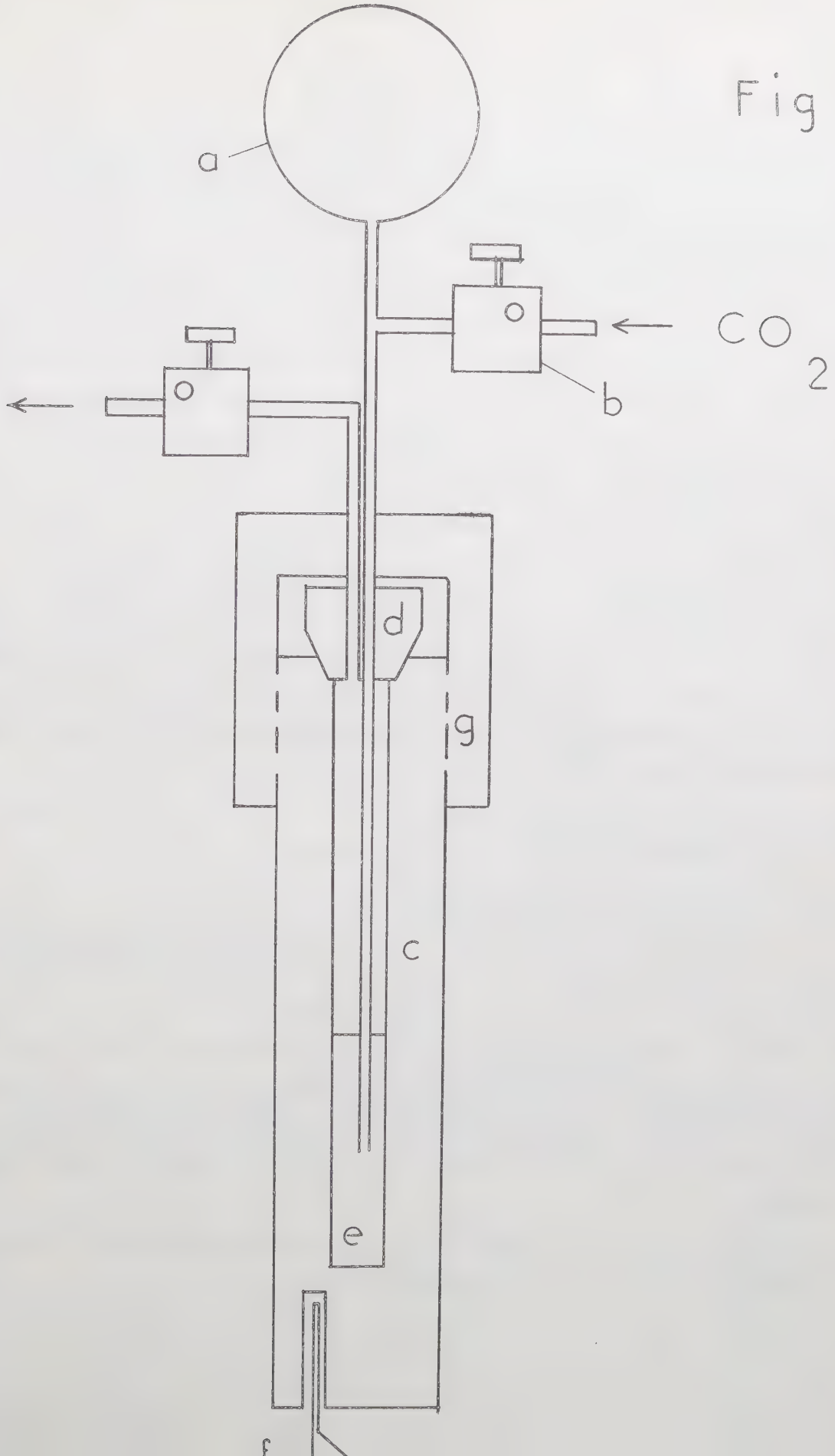
Dans les deux cas un gel instable se forme instantanément qui ne peut être examiné au microscope électronique. Après rupture du gel en 10 min. environ et repos, nous obtenons des cristaux à peu près ronds de 0,2 micron de diamètre, paraissant réguliers.

3°) Préparation à l'autoclave :

Nous avons préparé du carbonate de calcium en grains très fins en suivant le mode opératoire décrit dans un brevet japonais ([91]) (figure n° 6).

10 g de chaux très pure tamisée sur soie - maille 0,1 mm - sont mis en suspension dans 100 cm^3 de méthanol RP additionné de 5 cm^3 de glycérine RP. La suspension est versée dans un autoclave en e . Un balayage de gaz car-

Fig 6



bonique en b sous 1 kg/cm^3 - la bouteille de gaz carbonique est munie d'un détendeur et d'une microfuite réglable - élimine l'air contenu dans l'appareil et sature pendant 15 min. la solution alcoolique e. L'autoclave est fermé puis chauffé par deux becs bunsen. Après 20 min. de chauffage environ, nous mesurons en f une température interne de 205 ± 5°C grâce à un thermocouple Chromel-Alumel et la pression est de 225-230 kg/cm^2. A ce moment, le chauffage est interfompu et nous ouvrons la seconde vanne avec précaution. Nous recueillons dans une éprouvette 70 cm^3 d'une suspension de carbonate de calcium dans de l'alcool méthylique. Cette suspension n'est pas décantée avant 72 heures. Les cristaux obtenus ont 1000 Å environ de long (figure n° 5-3). Leur pureté vérifiée par "perte au feu" et spectrographie dans l'ultraviolet est de 98,7 %. Les cristaux sont d'un blanc franc. Le fond de l'autoclave est rempli d'une masse gélatineuse d'un blanc rosé.

Nous n'avons pas pu reproduire les résultats mentionnées dans un second brevet Japonais ([92])([108]) et faisant appel à la réaction de préparation de l'acétylène. Il ne nous a pas été possible de nous procurer le carbure de calcium suffisamment pur qu'exige le procédé.

Pour les cristaux plus petits nous avons été obligés de faire appel à des produits commerciaux. ([102]).

B . PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES

1°) Caractéristiques principales :

Elles sont résumées dans le tableau III. Les échantillons désignés par la lettre C ont été préparés par action du gaz carbonique sur la chaux. La lettre D correspond à la préparation par double décomposition et la lettre A aux cristaux obtenus à l'autoclave. La pureté a été définie par perte au feu ; la nature et le pourcentage des impuretés ont été déterminés par spectrographie d'émission dans l'ultra-violet et les dimensions des cristaux mesurées au microscope électronique. La diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons sont de la calcite.

La perte au feu de l'échantillon A_1 correspond surtout à l'élimination d'un enrobage de 2,2 % de substance organique.

TABLEAU III

Echantillon	Densité	Pureté	Mg %	SiO_2 %	Diamètre moyen en Å
C_1	2,63	99,8	0,2	-	100.000
C_2	2,65	99,7	0,3	-	50.000
C_3	2,65	99,5	0,3	-	40.000
C_4	2,65	99,0	0,35	-	70.000
D_1	2,70	99,0	0,4	0,3	1.000
D_2	2,65	98,5	0,14	0,01	700
D_3	2,63	98,7	0,3	0,1	700
A_1	2,63	96,7	0,35	0,1	300

2°) Surfaces spécifiques :

Avant toute manipulation nous avons vérifié que la poussée exercée par le gaz d'adsorption sur la nacelle et l'échantillon lui-même est pratiquement négligeable et que l'adsorption du gaz par la nacelle et sa suspension à très basse température est nulle. De même nous avons contrôlé que le fil spécial reliant le thermocouple interne à des cosses prévues à cet effet, n'a aucune réaction sur le fléau et que la température de l'échantillon est avant toute manipulation, à un degré centigrade près, celle de l'agent cryostatique utilisé.

Les points de la transformée linéaire que nous obtenons

$$p/q(p_o-p) = f\ (p/p_o)$$

sont assez bien alignés entre eux. Les mesures d'adsorption d'azote et de krypton donnent les surfaces suivantes :

TABLEAU IV

Echantillon	Surfaces spécifiques (m^2/g)		
	adsorption de krypton (1)	adsorption d'azote (2)	adsorption d'azote (3)
C_1	1	1	1
C_2	<1	<1	<1(0,26)
C_3	3	3	4
C_4	<1	<1	<1(0,19)
D_1	12	14	16
D_2	9	10	12
D_3	18	16	18
A_1	20	21	25

(1) Désorption 12 h à 10^{-6} mm . Hg à 20°C après chauffage à 120°C pendant 2 h à l'extérieur de l'appareil de surface.
(2) Désorption 5 h à 10^{-3} mm . Hg à 20°C après chauffage 2-3 h à 120°C à l'extérieur de l'appareil de surface.
(3) Désorption 5 h à 10^{-3} mm . Hg après chauffage 2-3 h à 120°C à l'intérieur de l'appareil.

Pour les mesures de surface au krypton, nous avons adopté comme valeur de la tension de vapeur saturante p_o = 2,83 mm . Hg à 78°K.

3°) Analyse thermique différentielle :

Nous obtenons les résultats suivants :

a) - à l'air libre - nous entondons par là que le tube du four est en communication directe avec l'atmosphère extérieure. La décomposition se déroule de façon tout à fait régulière et cesse de façon parfaitement nette (voir par exemple la courbe ci-jointe, relative à l'échantillon C_2)(figure n° 7-1).

Le pic secondaire "a" aurait été observé par RAO,YOGANARASIHMAN et LEWIS ([109]). Il correspondrait à un réarrangement ordre-désordre à l'intérieur du cristal, à cette température.

Dans le cas où les cristaux sont enrobés, la courbe est plus tourmentée (figure n° 7-2 échantillon A_1).

La température de décomposition varie avec les échantillons de carbonate de calcium, les petits cristaux se décomposant plus tôt que les gros.

Voici pour deux échantillons de diamètre très différent, la position des pics endothermiques de décomposition dans l'échelle des températures :

TABLEAU V

Echantillon	Diamètre en Å	Pic endothermique de décomposition à la température °C
C_2	50000	968 - 978
A_1	700	926 - 932

b) - sous vide - La décomposition se fait à température bien plus basse sous vide dynamique poussé qu'à pression ordinaire, le gaz carbonique

Fig 7

s'éliminant dès qu'il se forme. Nous observons des différences de température de 150°C pour le même échantillon décomposé à l'air ou sous vide. (figure n° 8 - échantillon C_2).

La profonde courbure observée avant décomposition (échantillon C_2) pourrait être due à l'élimination d'eau fortement adsorbée (^{110})(figure n° 8).

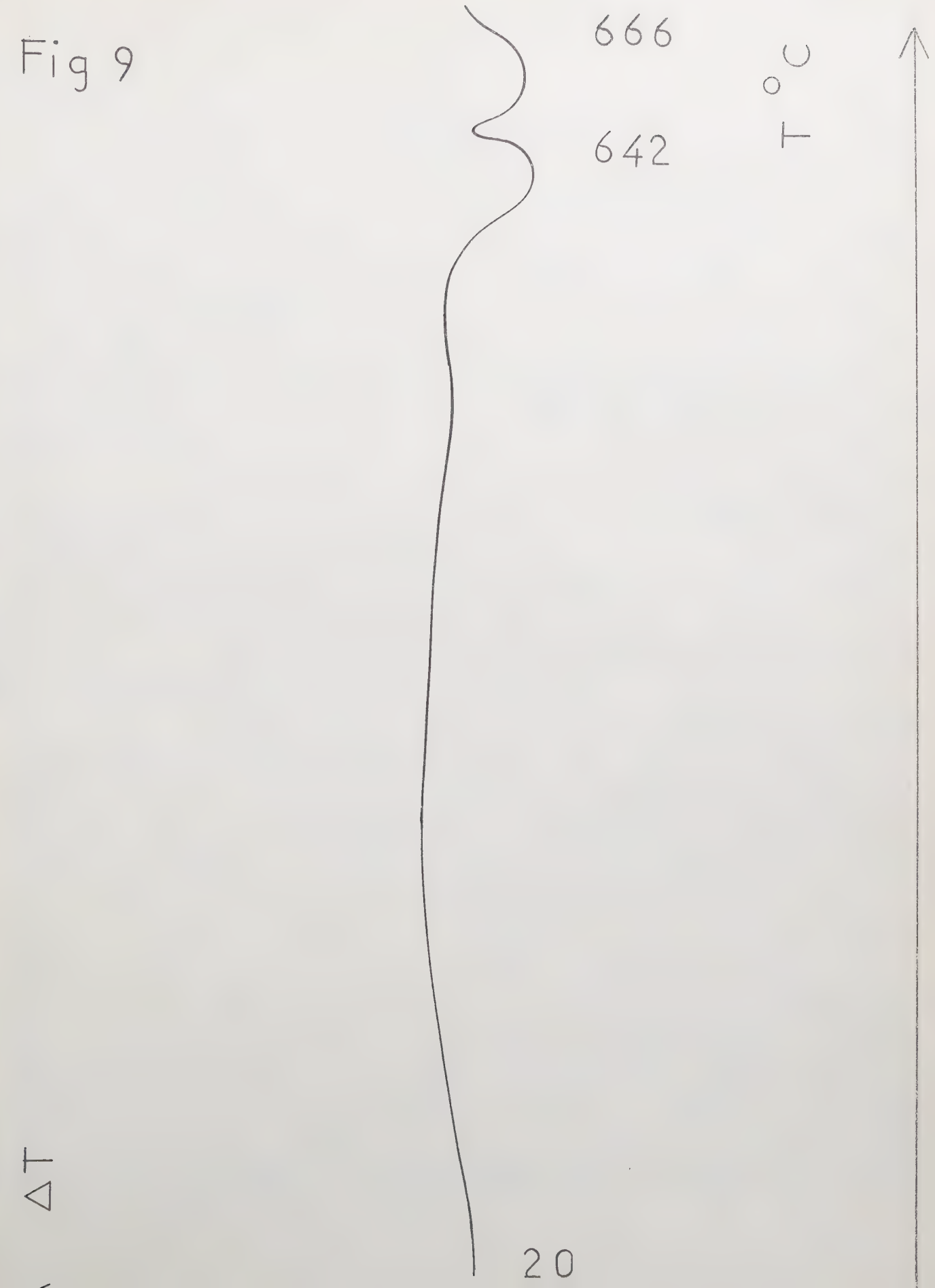
Il semblerait enfin que sous vide les petits cristaux se décomposent également plus tôt que les gros, la différence étant toutefois moins nette que sous la pression ordinaire.

4°) Microanalyse thermique différentielle :

La différence de comportement thermique de grains de calcite de diamètres variés, peut être mis en évidence dans l'expérience suivante.

Deux microanalyses thermiques de référence sont réalisées sur deux échantillons, l'un de 50 000 Å (échantillon C_2) et l'autre de 700 Å de diamètre (échantillon D_3). Dans des conditions identiques, le pic endothermique de décomposition correspondant, se situe autour de 664°C pour les gros cristaux, et de 652°C pour les petits cristaux. L'enregistrement de la microanalyse thermique différentielle d'un mélange de 50 % de gros cristaux et de 50 % de petits révèle deux pics endothermiques nettement séparés (figure n° 9) l'un autour de 666°C, l'autre autour de 642°C. La constante d'équilibre de dissociation des gros cristaux est donc différente de la constante d'équilibre de dissociation des petits cristaux, pour des conditions expérimentales identiques.

Fig 9



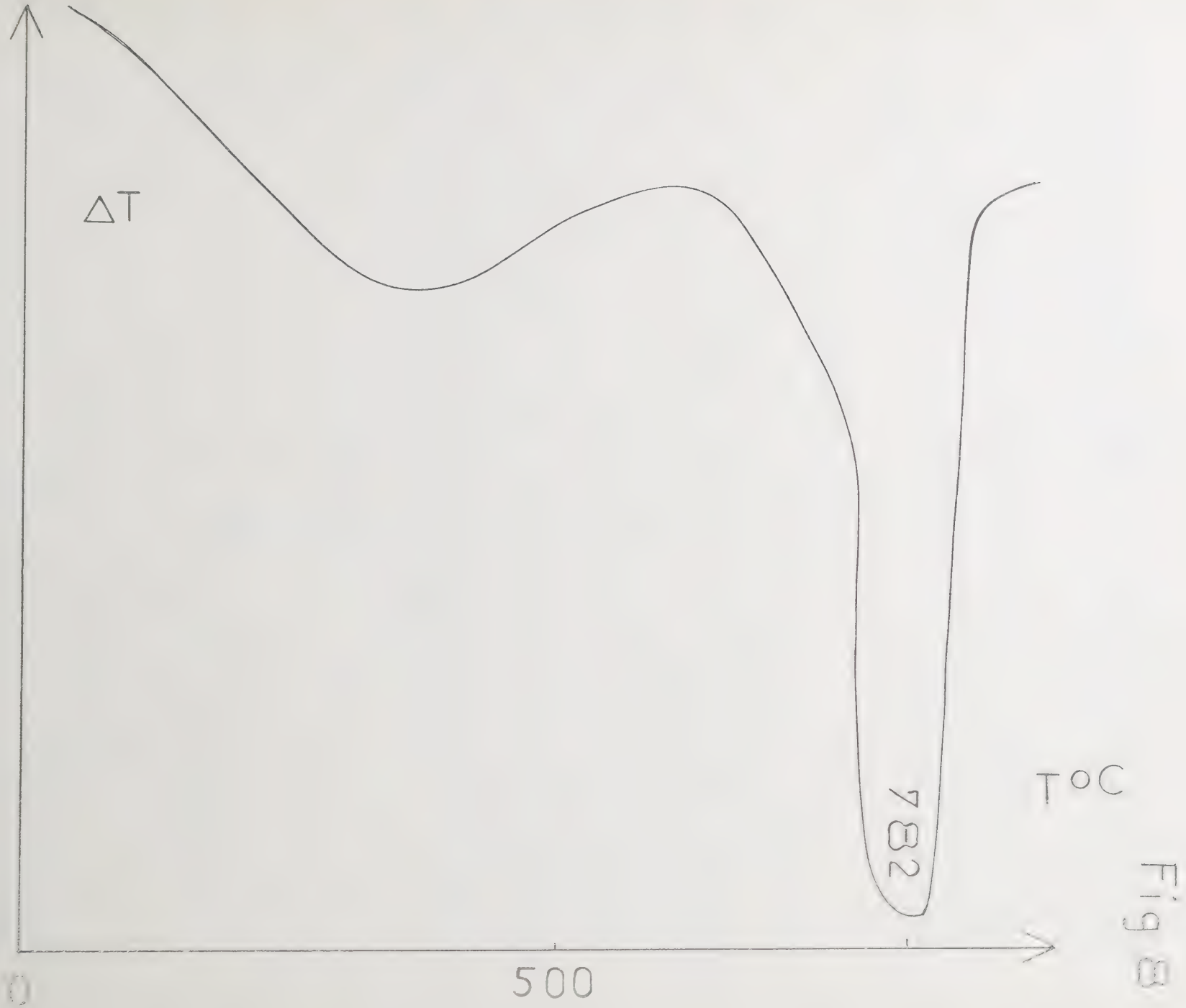


Fig 8

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION

1°) APPAREIL

Nous avons étudié sous vide dynamique poussé (5.10^{-5} mm . Hg) la décomposition thermique du carbonate de calcium de granulométrie variée (cristaux précédemment étudiés) dans le même appareil gravimétrique que celui utilisé pour la mesure des surfaces.

L'échantillon de 100 ± 1 mg est placé dans une nacelle en platine à quatre plateaux superposés et étalé de façon aussi régulière que possible. L'épaisseur de la couche non tassée est de l'ordre de 0,5 mm. La nacelle a 20 mm de haut et 10 mm de diamètre. L'ensemble est suspendu dans un tube de quartz raccordé à la balance par des anneaux quartz-pyrex.

La précision sur la variation de poids observée est de ± 1/5 mg pour une perte de poids de 44 mg de gaz carbonique.

Un thermocouple Chromel-Alumel dont les soudures froides sont immergées dans de la glace fondante est placé dans une gaine réfractaire au voisinage immédiat de la nacelle. L'étalonnage de ce thermocouple est réalisé de la façon suivante. Les forces électromotrices correspondant aux températures de 0°C et 100°C sont obtenues en plaçant la soudure du couple dans de la glace fondante ou de l'eau bouillante, à travers une gaine en pyrex. Nous faisons ensuite bouillir du soufre très pur dans un gros tube renflé en son milieu. Le renflement sert de condenseur. A cet endroit nous disposons la soudure du couple dans une gaine en pyrex. Lorsque des gouttes de soufre ruissellent sur la gaine, la f. e.m. indiquée par le thermocouple est notée ; elle doit correspondre à la température de 444°C. Le point de fusion du chlorure de sodium (801°C) est repéré dans un montage parfaitement bien décrit par TURLIER ([79]). Pour les températures les plus élevées, nous pouvons réaliser la jonction fil chromel-fil alumel par un fil d'or très fin. A la fusion du fil d'or - 1063°C - le potentiomètre indique une force électromotrice rapidement décroissante. La valeur maximum indiquée par ce dernier est alors notée.

Le fléau de la balance est équilibré de façon que la nacelle n'entre jamais en contact avec le thermocouple.

L'élément chauffant est un four chemisé de 1100 watts muni d'une jaquette de refroidissement par eau. La position du four par rapport à l'ensemble nacelle-thermocouple est définie une fois pour toutes.

La régulation de température est réalisée à 2-3°C près à 550°C par un régulateur du type modulé Sensilab ([111]). Le système Sensilab est un pont de Weatstone attaqué par le potentiel du thermocouple de régulation, différent du thermocouple de mesure et plongé à l'intérieur du four par une ouverture latérale, au voisinage des résistances de chauffage ([79]). Le courant de déséquilibre du pont déplace un galvanomètre dont l'aiguille en forme de palette, constitue l'armature mobile d'un condensateur variable. Le condensateur est inséré dans un circuit oscillant à haute fréquence commandant un thyratron de puissance. La régulation autour de la plage désirée est contrôlée par deux thermoéléments opposant au courant de déséquilibre du pont une force électromotrice connue à l'avance.

La montée linéaire est réalisée la première fois de la façon suivante : un programme de chauffage quelconque est décidé. La température est enregistrée à tout instant sur potentiomètre Meci. La courbe T = f(Temps) est découpée en portions de droites et au cours des manipulations suivantes, on agit sur l'alternostat de réglage à des temps bien déterminés de façon à redresser cette courbe. Dans notre cas nous avons observé sur plusieurs montées linéaires, la parfaite reproductibilité de la courbe des températures selon un programme particulier correspondant à nos manipulations et donné dans le Tableau VI ci-après.

TABLEAU VI

Temps en min.	Ampères	Volts	Observations
0	4	80(1)	(1) début de chauffage. La portion 0-4 mV n'est pas linéaire.
5	5	100(2)	(2) Des fluctuations d'une min. autour des valeurs données n'entraînent pas d'inflexion sensible autour de la droite.
15	6	120	T = f (temps)

2°) METHODES DE MESURE

Nous choisissons initialement la valeur de la température de façon que la réaction ne soit ni trop lente ni trop rapide. Cette réaction débute durant la période de mise en température mais son degré d'avancement ne dépasse pas 10 % en moyenne avant que le palier effectif de température soit atteint. Nous travaillons ainsi sous vide entre 480°C et 580°C à $\pm$ 1,5°C.

Nous opérons de la façon suivante : 100 $\pm$ 1 mg de carbonate de calcium sont placés dans la balance et dégazés à $5.\ 10^{-5}$mm . Hg jusqu'à poids constant. A ce moment, le chauffage débute. La variation de poids est enregistrée automatiquement.

Nous obtenons ainsi la courbe expérimentale des variations du poids de gaz carbonique dégagé en fonction du temps. La courbe cinétique de la réaction est obtenue en portant en fonction du temps, le rapport m/m_o du poids m de gaz carbonique restant dans l'échantillon à l'instant t, au poids m_o de gaz carbonique total, qui doit s'échapper lorsque la réaction est achevée. Cette courbe, comme dans les expériences de BRITTON, CREGG et WINSOR ([10]) ([14]) obéit à la loi :

$$(m/m_o)^{\alpha} = -k't + a$$

où α et a sont des constantes, cette dernière étant voisine de zéro. Sous sa forme différentielle, la fonction devient

$$\alpha\ (m/m_o)^{(\alpha-1)} \cdot d\ (m/m_o) = -k' \cdot dt$$

$$\frac{-d\ (m/m_o)}{dt} = \frac{k'}{\alpha}\ (m/m_o)^{1-\alpha} = k\ (m/m_o)^{1-\alpha}$$

où k est la vitesse spécifique et $1-\alpha = n$ l'ordre de la réaction. La transformée de cette équation

$$\ln\left[\frac{-d(m/m_o)}{dt}\right] = \ln k + (1-\alpha)\ \ln\ (m/m_o)$$

doit être une droite dont la pente $n = 1-\alpha$ donne la valeur de l'ordre et l'ordonnée à l'origine $\ln k$, celle du logarithme de la vitesse spécifique ([10]). Ce logarithme porté en fonction de $1/T$, inverse de la température absolue de la réaction, doit nous donner une droite dont la pente fournit l'énergie d'activation E d'après la loi d'Arrhénius

$$\ln k = A - E/RT$$

3°) RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Observations préliminaires : Bien que la poussée radiométrique n'intervienne pas dans nos mesures - décomposition différentielle à température constante - nous avons mesuré les valeurs de cette force verticale descendante, due au fait que les molécules les plus chaudes sont en haut et frappent de haut en bas la surface de la nacelle avec plus de force que les molécules inférieures plus froides ([112]). A 1 000°C, sur une nacelle en platine de 20 mm de haut et 10 mm de diamètre, à quatre plateaux superposés, dans un tube en quartz de 20 mm de diamètre intérieur, sous un vide de $5 \cdot 10^{-5}$ mm . Hg, la poussée radiométrique mesurée est de 2 mg. Celle-ci ne se manifeste qu'à partir de 700°C. Si deux écrans en quartz sont disposés de part et d'autre de la nacelle, déterminant ainsi une zone isotherme, la poussée radiométrique devient pratiquement nulle.

b) Résultats cinétiques : Avant d'entrer dans le détail des résultats cinétiques, nous signalerons d'abord quelques observations d'ordre général. Sous vide dynamique poussé, la réaction de composition de la calcite

$$CO_3Ca \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

est très rapidement déplacée de la gauche vers la droite, à température relativement basse. Le rôle de cette dernière est important puisque la décomposition d'un échantillon est pratiquement totale en 310 min. à 815°K et en 50 min. à 887°K.

Comme l'avaient déjà noté WHITING et TURNER à pression ordinaire ([29]), les petits cristaux se décomposent sous vide plus vite que les gros. Le Tableau VII donne en fonction du diamètre des cristaux et pour une même température, le temps nécessaire pour décomposer 50 %, 75 %, 80 % et 100% de carbonate.

Les courbes $m/m_o = f(t)$ déduites des données expérimentales, ont toutes l'allure générale de celle reproduite sur la figure n° 10 et concernant l'échantillon D_1 décomposé à 793°K. De ces courbes $(m/m_o) = f(t)$ nous déduisons les grandeurs $\log (m/m_o)$ et $\log\left[\frac{d(m/m_o)}{dt}\right]$. Les points expérimentaux obtenus sont portés sur un graphique en fonction du temps. Les différents points de cette droite fournissent les valeurs "lissées" des logarithmes des concentrations et des vitesses, que nous utilisons par la suite, pour déterminer l'ordre (fig. n°11)

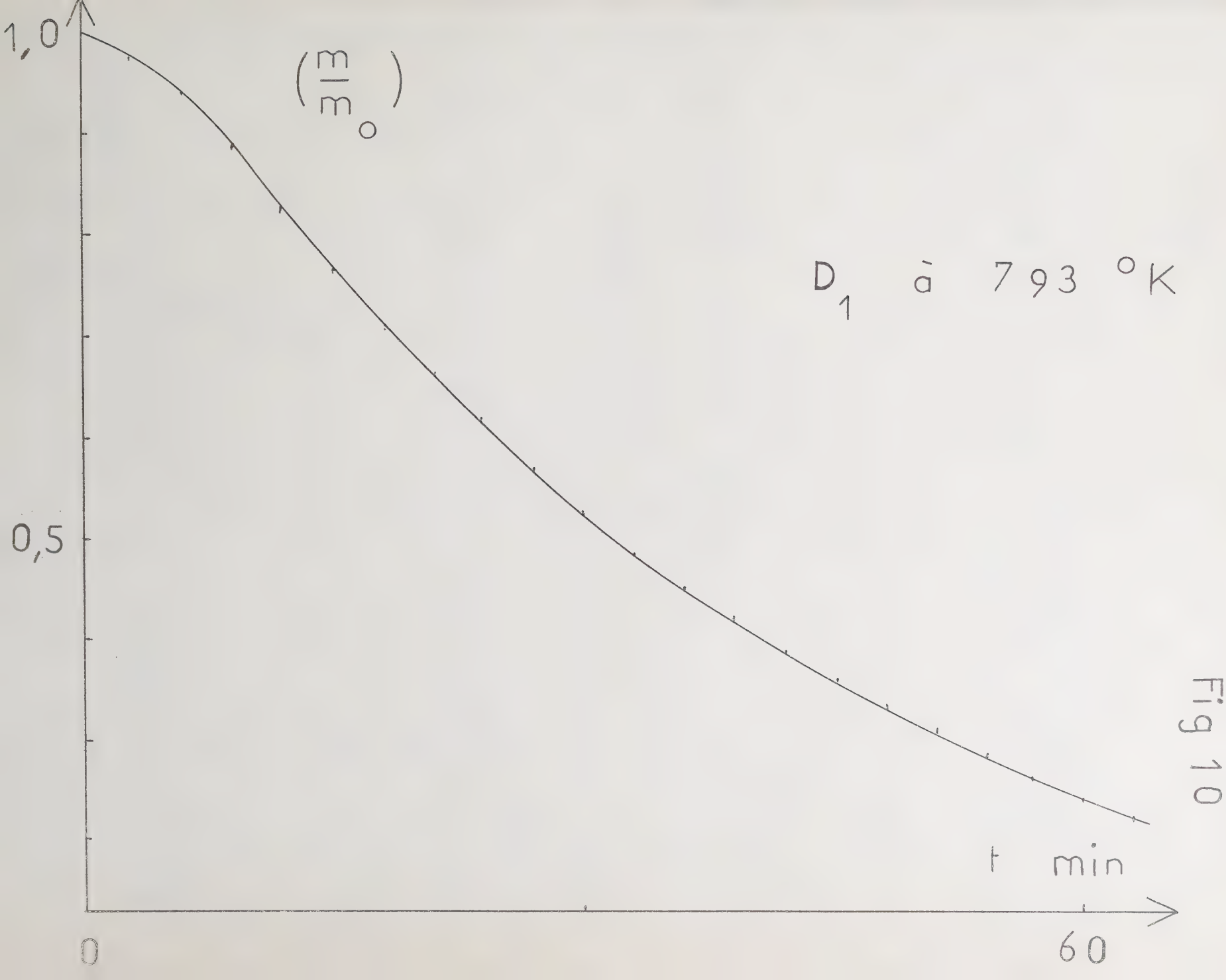


Fig 10

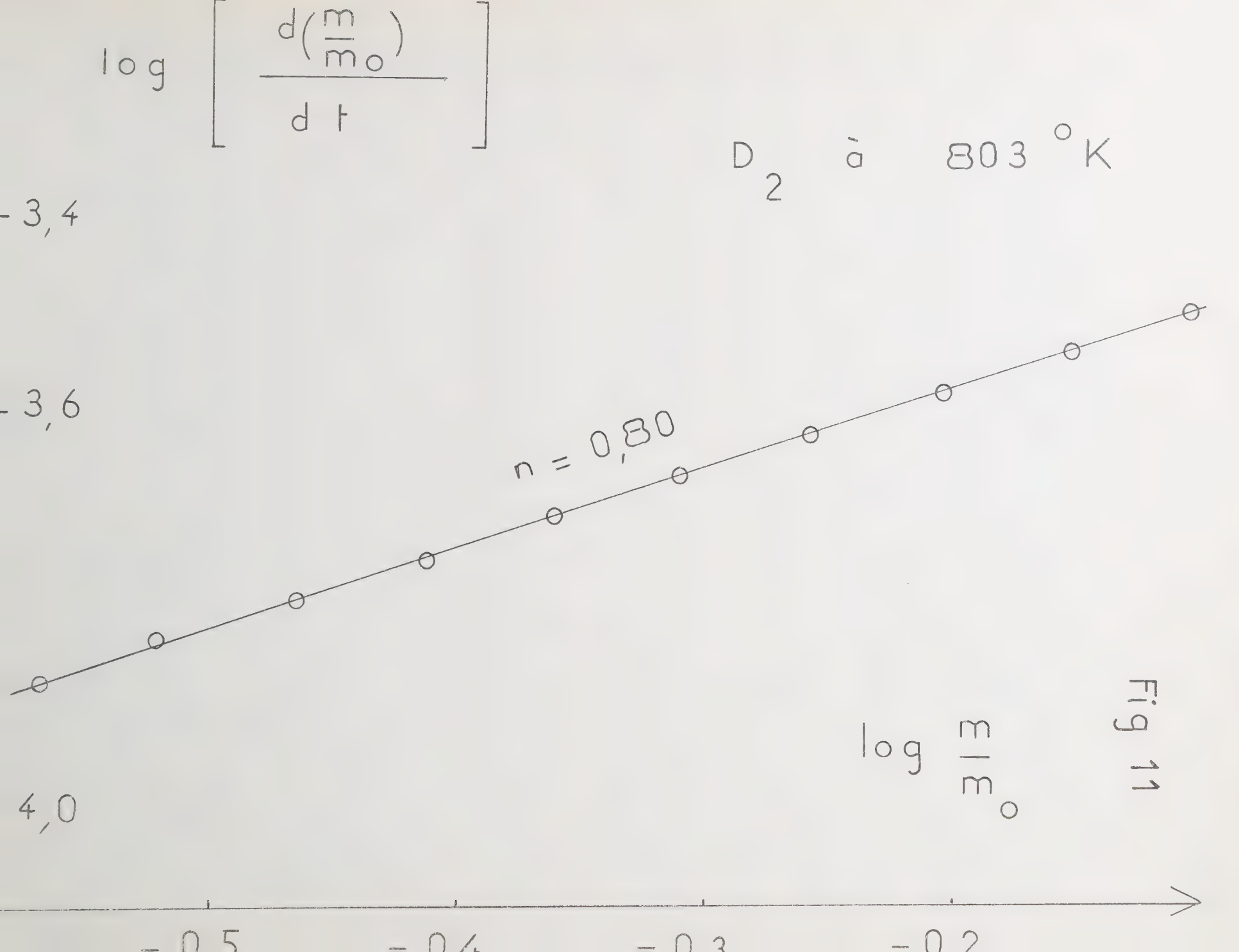


Fig 11

TABLEAU VII

Echantillon	Diamètre en Å	Temps de décomposition en min.			
		50 %	75 %	80 %	100 %
C_4 à 793°K	70.000	42 ± 0,5	73 ± 0,5	82 ± 0,5	317 ± 1
C_4 à 841°K	70.000	13	23	25	72
D_3 à 791°K	700	29,5	56	63	261
D_3 à 842°K	700	8,5	14,5	20	48

et la vitesse initiale par extrapolation de la droite

$$\log \left[\frac{d(m/m_o)}{dt}\right] = f\left[\log(m/m_o)\right]$$

jusqu'à $\log (m/m_o) = 0$. L'énergie d'activation de la réaction est déduite de la pente de la droite

$$\log k_{\text{initiale}} = f(1/T\ °K)$$ (figures n° 12 et n° 13).

c) Données expérimentales :

L'ordre réactionnel moyen est apporté dans le tableau suivant.

TABLEAU VIII

Echantillon	Surface en m^2/g	Diamètre en Å	Ordre moyen ± 0,05
C_1	1	100.000	1,05
C_2	0,3	50.000	1,00
C_3	4	40.000	1,05
C_4	0,2	70.000	0,95
D_1	16	1.000	0,95
D_2	12	700	0,90
D_3	18	700	1,00
A_1	25	300	1,05

Les différentes valeurs des énergies d'activation figurent dans le Tableau IX.

TABLEAU IX

Echantillon	Surface m^2/g	Ecart de température	Energie d'activation Kcal/mole
C_4	0,2	480-580° C	33,9 ± 0,4
C_1	1	"	33,6
C_2	0,3	"	37,2
C_3	4	"	35,6
D_2	12	"	40,2
D_1	16	"	41,1
D_3	18	"	41,2
A_1	25	"	43,5

Les valeurs de la vitesse initiale pour ces échantillons C_3 et A_1 sont consignées dans le tableau suivant :

TABLEAU X

Echantillons	1/T °K	$k_{initiale}$ en sec^{-1}
C_3	1,298	0,000 154
	1,253	0,000 338
	1,206	0,000 758
	1,180	0,00 118
A_1	1,298	0,000 115
	1,253	0,000 302
	1,206	0,000 831
	1,180	0,00 148

4°) INTERPRETATION DES RESULTATS TROUVÉS

1) - Interprétation de l'ordre :

Il est extrêmement difficile d'interpréter la valeur sensible

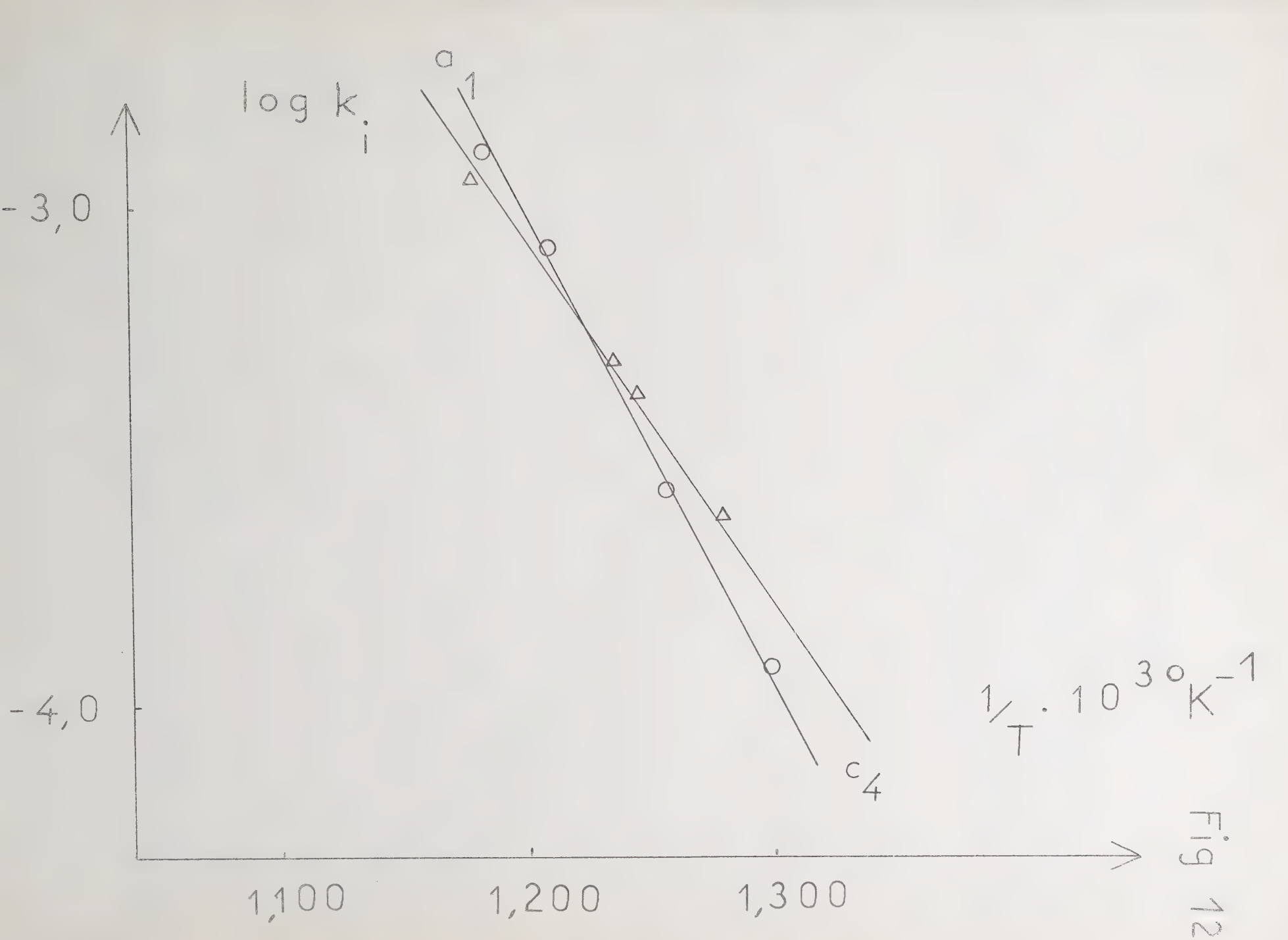


Fig 12

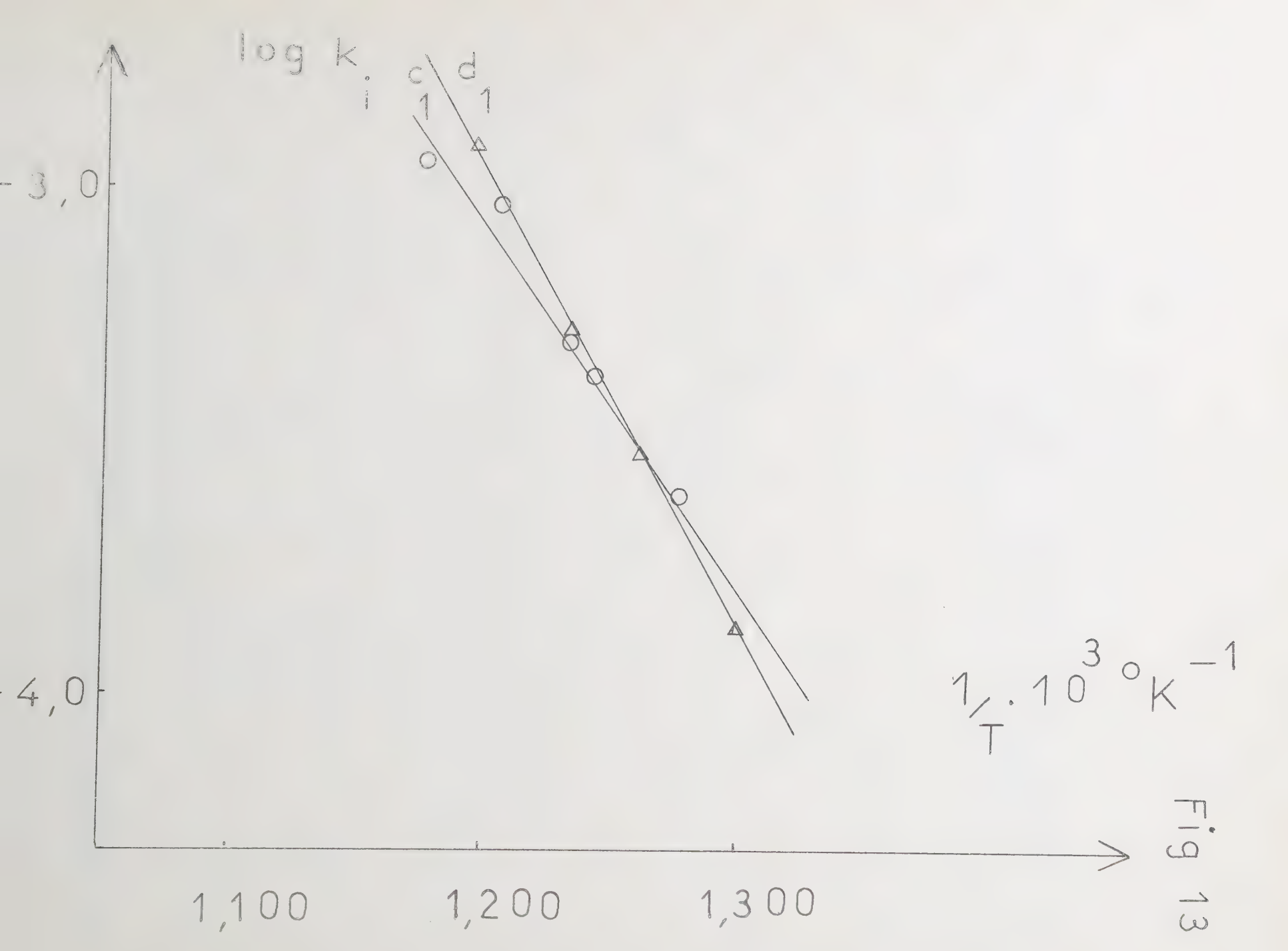


Fig 13

ment constante de l'ordre moyen trouvé, égale à l'unité ([10]).

a) erreurs systématiques

Ces erreurs proviennent essentiellement de l'enregistrement. L'appareil peut présenter une certaine dérive - reprise par tarage automatique - ou une certaine inertie, surtout dans les faibles sensibilités. Le déroulement du papier peut ne pas être régulier. La nécessité s'impose d'utiliser une grande vitesse de déroulement, contrôlée par pointage au chronomètre.

b) interprétations théoriques

Cette valeur de l'ordre voisine de un, n'est pourtant pas inhabituelle puisque SPLICHAL ([4]) entre autres, trouve les mêmes réactions des ordres tendant vers l'unité. Cependant l'étude de la décomposition thermique de gros cristaux de calcite a montré que l'interface réactionnelle progresse vers le centre du cristal à vitesse constante. Si l'échantillon est formé d'un amas de petits cristaux, la réaction progresse vers le centre de l'amas et non vers le centre des cristaux. Dans ce cas, le taux de décomposition est proportionnel à l'interface et par conséquent à la puissance 2/3 du volume c'est-à-dire du poids de l'échantillon non encore décomposé. Comme nous avons opéré en couches très minces, nous ne pouvons faire intervenir la géométrie du tas. La valeur que nous trouvons doit être expliquée par la présence de facteurs perturbants déplaçant vers des valeurs différentes, l'ordre de la réaction.

Parmi ces facteurs nous pouvons citer ([113])([114])([115])

- "Auto-refroidissement" : BRITTON, GREGG et WINSOR ([10]) notent qu'un phénomène peut augmenter la valeur de la vitesse spécifique et par suite modifier également l'ordre. Le phénomène est d'ordre thermique. En effet, dans le cas qui nous intéresse - réaction endothermique - la fraction réagissante se trouve à une température inférieure à celle que nous mesurons. Cet abaissement de température se traduit par un abaissement de la vitesse spécifique observée et ce phénomène est d'autant plus marqué que le taux de décomposition est plus bas. Par conséquent, la vitesse spécifique mesurée va augmenter tout au long de la réaction ce qui entraîne une modification de l'ordre.

- Facteurs divers : D'autres facteurs perturbants peuvent intervenir tels que la diffusion intragranulaire des gaz ([5]) ([116])([6])([117]) ou la germination ([16]). Nous en parlerons plus loin.

2) Vitesses spécifiques

Les vitesses spécifiques données plus haut (Tableau X) déterminées par extrapolation de la transformée linéaire de la loi cinétique, ne sont en réalité que les vitesses initiales. La cinétique des réactions hétérogènes dépendant au premier chef de l'interface, la vitesse spécifique doit être exprimée par la valeur de la vitesse initiale ramenée à l'unité de surface. Dans le tableau XI nous donnons les valeurs des vitesses spécifiques à 850°K pour les différents échantillons.

TABLEAU XI

Echantillon	vitesse initiale en sec.$^{-1}$. 10^3	surface initiale en cm^2/g . 10^4	vitesse spécifique en sec.$^{-1}$ cm^{-2}.10^7
C_4	1,25	0,2	6,25
C_2	1,28	0,3	4,26
C_1	1,25	1	1,25
C_3	1,44	4	0,36
D_2	1,44	12	0,12
D_1	1,86	16	0,11
D_3	1,19	18	0,06
A_1	1,59	25	0,06

Comme cela est naturel pour les réactions de ce type, la vitesse initiale croît avec la surface. Par contre, la vitesse spécifique suit d'assez près la loi hyperbolique :

$$\text{Vitesse spécifique} = \frac{1,40 \cdot 10^{-3}}{S \cdot cm^2} \quad \text{à } 850°K$$

Elle devrait être constante, mais comme la vitesse initiale croît moins vite que la surface, pour une surface infinie, la vitesse par cm^2 sera nulle. POLANYI et WIGNER ([118]) ont établi une relation qui d'après la théorie des collisions permet de calculer à priori la vitesse par unité de surface ([10])

$$- dx/dt = \left[\frac{\gamma \cdot \Delta \cdot N}{M}\right] \cdot \pi \cdot \exp E/RT$$

dans laquelle δ est la somme des rayons ioniques de Ca^{2+} et CO_3^{2-}, Δ la densité du solide, N le nombre d'Avogrado, M la masse moléculaire et π le facteur de fréquence. La valeur de ce dernier varie dans une très large mesure (de 10^{11} à 10^{34}) mais lorsque l'énergie d'activation est voisine de la chaleur de formation du solide, ce qui est généralement le cas pour les carbonates anhydres, sauf ceux de zinc et de magnésium [FISCHBECK et SNAIDT ([119])([115])][ZAWADSKY ([5])], π peut être égal à 10^{13}. Le tableau XII donne, en regard des valeurs déduites de nos résultats expérimentaux, les valeurs théoriques obtenues par application de la relation de POLANYI-WIGNER :

TABLEAU XII

Echantillon	Forme	Résultats expérimentaux	Résultats théoriques
C_1	Cube	$1,77 \cdot 10^{17}$	$9,64 \cdot 10^{18}$
C_2	"	$2,85 \cdot 10^{14}$	$2,47 \cdot 10^{17}$
C_3	ellipse	$3,46 \cdot 10^{15}$	$5,65 \cdot 10^{17}$
C_4	Cube	$2,33 \cdot 10^{15}$	$8,25 \cdot 10^{18}$
D_1	sphère	$4,46 \cdot 10^{14}$	$1,15 \cdot 10^{17}$
D_2	"	$0,79 \cdot 10^{12}$	$9,84 \cdot 10^{15}$
D_3	"	$1,30 \cdot 10^{13}$	$5,14 \cdot 10^{15}$
A_1	"	$1,91 \cdot 10^{13}$	$2,97 \cdot 10^{15}$

Les différences observées de l'ordre de $10^{+2} - 10^{+3}$ seraient normales d'après BACKSTRÖM ([39]) et BRITTON, GREGG et WINSOR ([10]), étant donnée l'imprécision de π et du rapport volume/surface fonction de la géométrie incertaine du cristal.

3) Energies d'activation

Comme le montrent les données du tableau IX, l'énergie d'activation croît avec la surface. Pour les échantillons C_1 C_2 C_3 et C_4 sa variation est sensiblement inférieure à la valeur de l'enthalpie de la dissociation que fournissent les tables de constantes thermodynamiques. En effet, cette valeur

est, dans les conditions standards, pour la réaction

$$CO_3\,Ca_{(c)} \rightleftharpoons Ca\,O_{(c)} + CO_{2(g)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 42{,}50 \text{ Kcal/mole selon VALLET } (45)(46)$$

et sa variation avec la température est reproduite dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

T°K	298	573	873	1173
ΔH°_{T} Kcal/mole	42,50	41,88	40,84	39,53

Remarquons que les valeurs expérimentales de ΔH°_{T} mesurées par différents auteurs varient entre 37,25 Kcal/mole (MATSUI (^{41})) et 41,17 Kcal/mole (SMYTH et ADAMS (^{36})) avec une moyenne pour neuf valeurs de 38,8 Kcal/mole à 900°C.

D'après cette chaleur de formation moyenne nous classons nos énergies d'activation en deux groupes : celles qui sont inférieures à la chaleur expérimentale de formation : C_1 C_2 C_3 et C_4 et celles qui sont supérieures ou égales : D_1 D_2 D_3 et A_1. Le premier groupe correspond à des cristallites dont le diamètre est supérieur à 1000 Å ; les seconds aux plus petits cristaux.

Ces résultats nous inclinent à penser que la cinétique observée pourrait ne pas correspondre à la seule réaction de décarbonatation. A la lumière des travaux de SPENCER et TOPLEY (^{17}) d'une part et de ZAWADSKY et ULINSKA (^{120}) d'autre part, nous pensons pouvoir faire intervenir une réaction secondaire. En effet, les premiers auteurs étudiant la décomposition du carbonate d'argent, ont été amenés à supposer un équilibre d'adsorption intermédiaire pour expliquer la valeur anormalement élevée de l'énergie d'activation. Les seconds ont confirmé cette hypothèse en mesurant l'énergie d'activation de l'adsorption du gaz carbonique sur différents oxydes. Nous pouvons donc admettre que lors de la décomposition de la calcite nous avons les réactions suivantes :

$$(1)\quad Ca\,CO_{3(c)} \longrightarrow [CaO, CO_{2\,ads}]_{(sol)}$$

$$(2)\quad [CaO, CO_{2\,ads}]_{(sol)} \longrightarrow CaO_{(sol)} + CO_{2(g)}$$

dont la plus lente régirait l'évolution chimique observée. Comme celle-ci est suivie par perte de poids, son enregistrement ne pourrait cesser de concerner la réaction globale que si le processus (2) de désorption est le plus lent. Ce processus est évidemment défavorisé par une augmentation du rapport de la surface actuelle de la chaux à la quantité de gaz carbonique libéré selon (I) à l'instant t. C'est pour les gros cristaux et les taux de transformation élevés que ce rapport est le plus grand. Dans ces conditions l'énergie d'activation fournie par les mesures cinétiques peut cesser de concerner la réaction globale et tendre vers l'énergie d'activation de la réaction (2), énergie qui a pour limite inférieure l'énergie de désorption du gaz carbonique chimisorbé sur la chaux.

On peut également admettre qu'un troisième phénomène vient se superposer aux deux premiers : la diffusion à travers la chaux formée. En effet, le gaz carbonique désorbé ou provenant de la simple décomposition du carbonate, doit traverser la couche de chaux précédemment formée. Celle-ci, trés divisée, doit opposer au passage du gaz une résistance qui est fonction de son épaisseur donc, à la limite, du rayon du cristal. La diffusion intragranulaire peut donc gouverner la cinétique, surtout dans le cas de gros cristaux et, comme son coefficient thermique est généralement inférieur à celui d'une réaction chimique de ce type, les énergies d'activation mesurées seront plus faibles que celles se rapportant à la seule décomposition. L'ordre quant à lui sera plus élevé. Ce sera le cas pour les cristaux du premier groupe dont les diamètres sont supérieurs à 1000 Å. On peut aussi imputer à ce phénomène le fait expérimental souligné plus haut que la vitesse croît moins vite que la surface. La surface varie en effet comme le carré du rayon, alors que la diffusion, qui limite la vitesse, varie selon la première puissance du rayon. Notons enfin que ce phénomène qui ralentit le départ du gaz carbonique, facilite son adsorption selon la réaction (I).

4°) Effet de compensation :

Il est possible de mettre en évidence l'influence de la surface sur l'énergie d'activation en examinant de plus près la droite

$$(I) \qquad \log k = f\,(I/T)$$

tirée de la loi d'Arrhénius

$$k = A \cdot \exp E/RT$$

dans laquelle k est la vitesse initiale.

Par extrapolation, on peut mesurer la valeur du logarithme du facteur de fréquence A ([121]) et tracer les droites

$$\ln A = f(E) \qquad \text{(fig. n° 14)}$$

$$\text{et} \quad \ln A = f(\ln S\ m^2/\text{mole}) \qquad \text{(fig. n° 15)}.$$

La droite de la figure n° 14 montre que le logarithme du facteur de fréquence varie linéairement avec l'énergie d'activation.
Nous pouvons écrire :

(2) $A = a \cdot \exp b E$ où a et b sont des constantes. Cette relation a été vérifiée tout récemment par CHRISTEN ([122]) dans le cas de la dissociation du carbonate de calcium et par GERVAIS ([123]) dans celui de la décomposition catalytique de l'acide formique.

D'autre part, la droite de la figure n° 15 montre que le logarithme du facteur de fréquence varie également linéairement avec le logarithme de la surface

(3) $A = c \cdot S^{\alpha} + d$ où c α et d sont des constantes. De ces trois relations nous tirons,

(4) $$k = \frac{a \exp b E}{\exp E/R} \cdot \exp T$$

(5) $E = \text{cte} + \alpha \cdot \ln S$ et enfin

(6) $$k = \frac{\text{cte} \cdot S^{\alpha}}{\exp E/RT}.$$

Nous voyons que la vitesse spécifique croît avec la surface et décroît lorsqu'augmente l'énergie d'activation. Comme celle-ci varie également avec la surface (relation 5), il y a là un "effet de compensation" qui joue sur le facteur de fréquence, lui-même fonction de la surface spécifique (relation 3) ([124]). Ce qui explique que les valeurs de la vitesse spécifique restent sensiblement constantes ou varient peu, pour une même température, quelle que soit la surface ainsi que le montre l'examen des courbes $\log k = f(1/T)$.

Celles-ci se coupent dans un domaine qui correspond à une température moyenne voisine du point de TAMANN ([125]) calculé en prenant le point de fusion du carbonate de calcium sous 103 atmosphères, c'est-à-dire 1612°K.

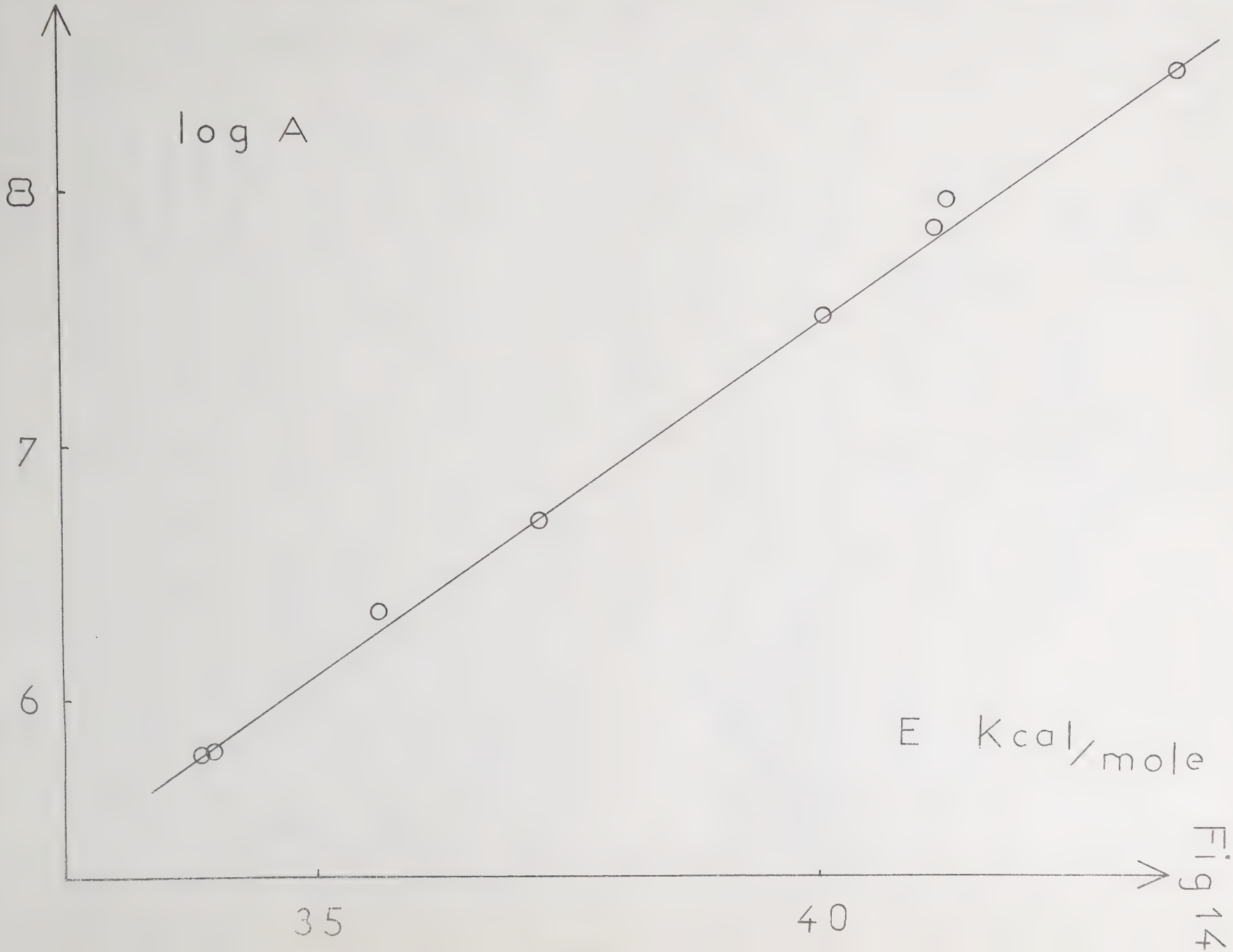


Fig 14

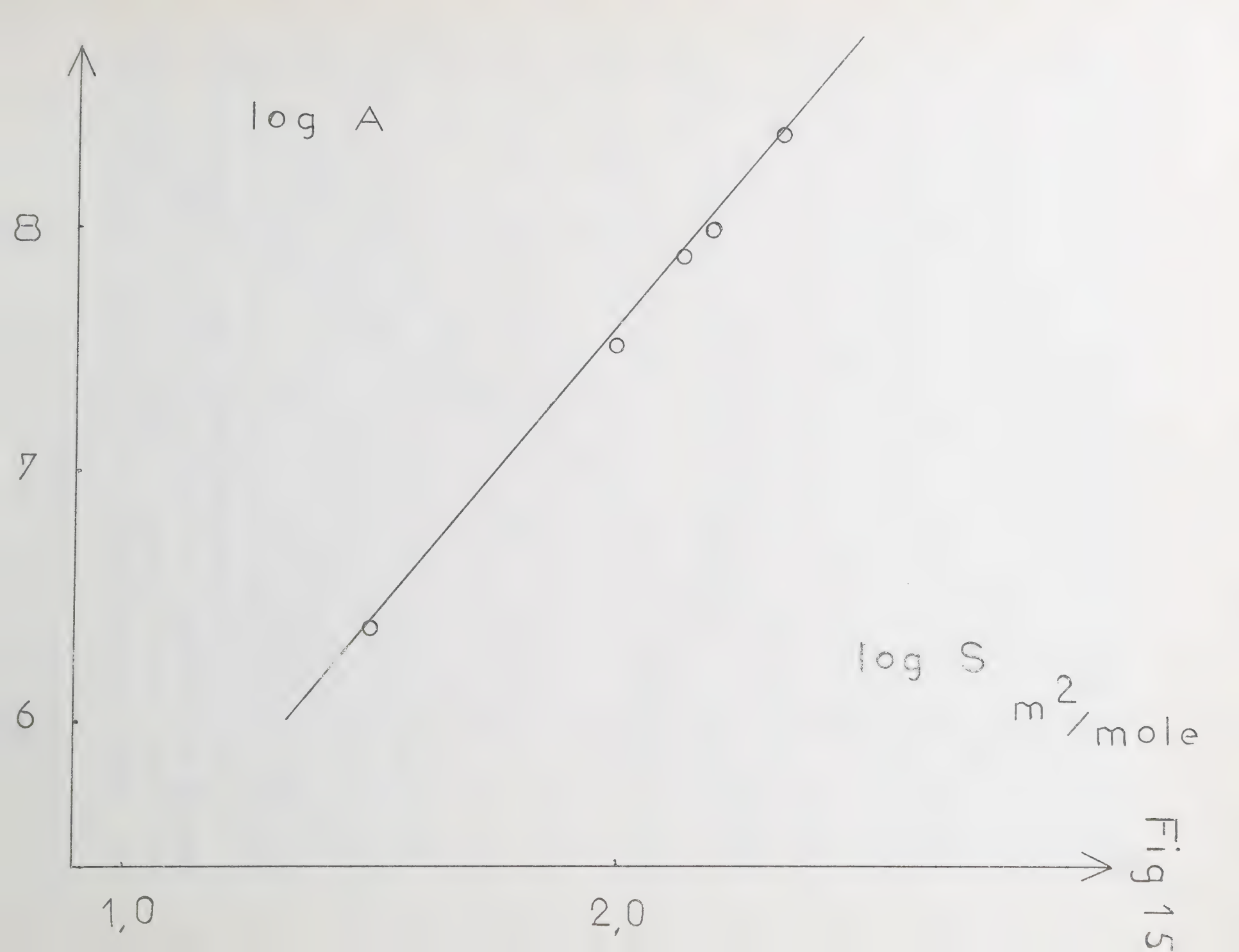


Fig 15

CHAPITRE IV

MESURES THERMODYNAMIQUES

Nous avons mesuré la pression à l'équilibre de la réaction :

$$CO_3\,Ca_{solide} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CaO_{solide} + CO_2\ gaz \quad (T,p,v.)$$

à température constante et à volume constant, pour nos divers échantillons de carbonate de calcium. La méthode de mesure est identique à celle indiquée par de nombreux auteurs ([31 à 42]) et décrite plus haut (Introduction). Dans un appareil entièrement clos, de volume constant, dont la température est repérée à tout instant, nous mesurons la pression d'équilibre au dessus du carbonate de calcium en décomposition.

A . APPAREILLAGE et MODE OPERATOIRE

1°) Appareillage :

Le montage isothermique et isochore utilisé est schématisé sur la figure n° 16. Le tube de réaction d est en quartz et le reste du montage en pyrex. L'ensemble est soudé et muni de robinets à vide. Une pression de l'ordre de 0,01 mm . Hg se maintient pendant plusieurs jours dans l'appareil clos. Le volume réactionnel délimité par l'enceinte en verre et le niveau h du mercure du manomètre est de 170 cm^3 environ. La valeur de ce volume ne doit pas être choisie arbitrairement. En effet, l'équilibre de décomposition thermique du carbonate de calcium n'a de sens que si les trois individualités carbonate de calcium, chaux et gaz carbonique, sont simultanément présentes. La chambre de décomposition doit avoir un volume suffisamment faible pour qu'à une température donnée, pour un poids maximum de carbonate mis en oeuvre, la pression du gaz carbonique soit suffisamment élevée pour équilibrer la réaction de recombinaison. Le chauffage de l'échantillon est réalisé par un four électrique à jaquette d'eau dont la température est, jusqu'à 1000°C, réglée à $\pm$ 2,5° par un système Sensilab classique. Une régulation correcte sur plusieurs heures a été réalisée à 1291°K

Fig 16

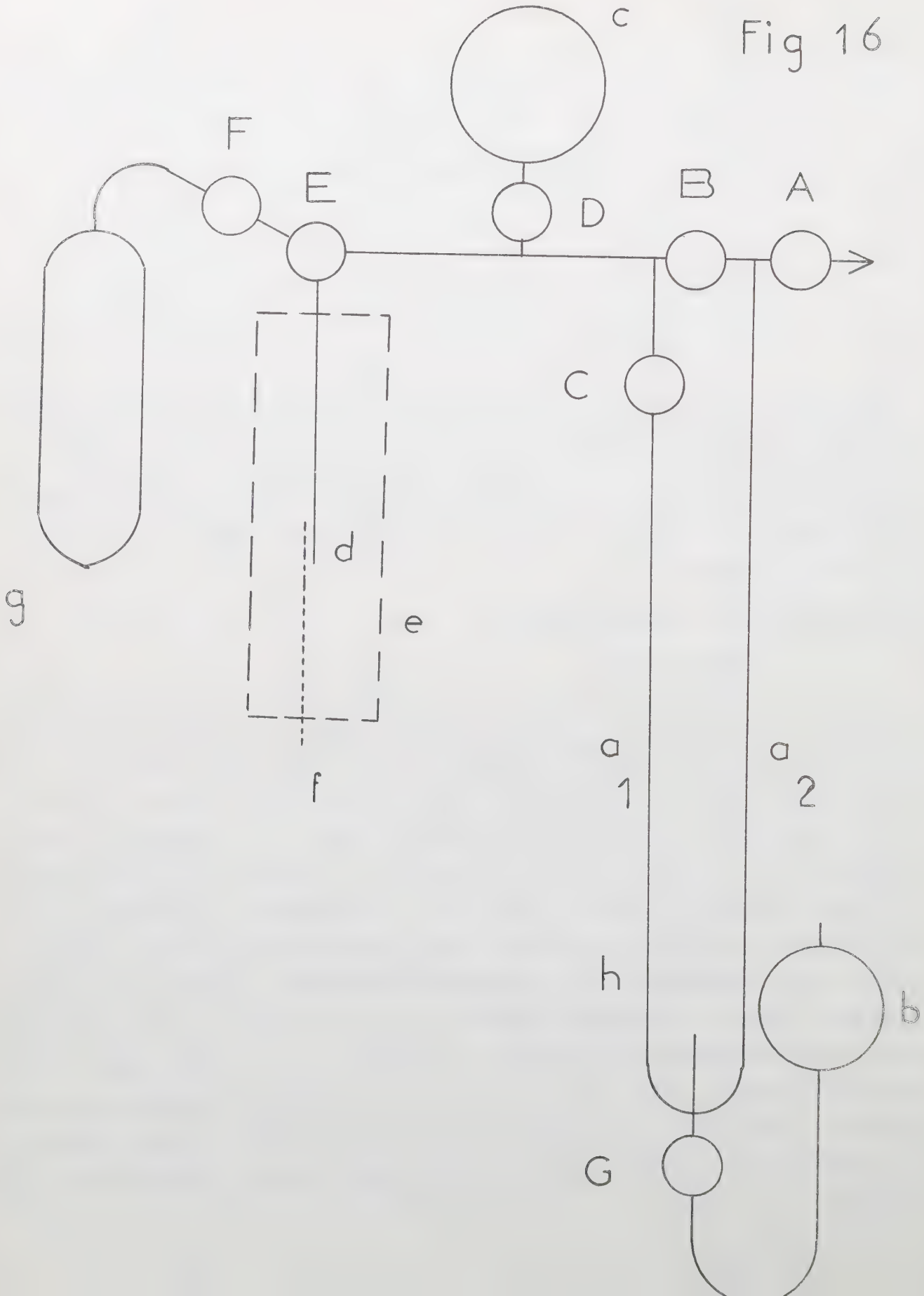


Figure 16

$\underline{a}_1$ branche capillaire du manomètre,

$\underline{a}_2$ seconde branche du manomètre,

$\underline{b}$ contre-burette,

$\underline{c}$ ballon de verre régulateur de pression,

$\underline{d}$ tube de réaction,

$\underline{e}$ four électrique à jaquette d'eau,

$\underline{f}$ thermocouple platine-platine rhodié à 10 % de $50/_{100}$ mm,

$\underline{g}$ bouteille de gaz carbonique. Le gaz sert à étalonner l'appareil,

A,B,C,D,F robinets à vide,

E robinet figure 17.

Fig 17

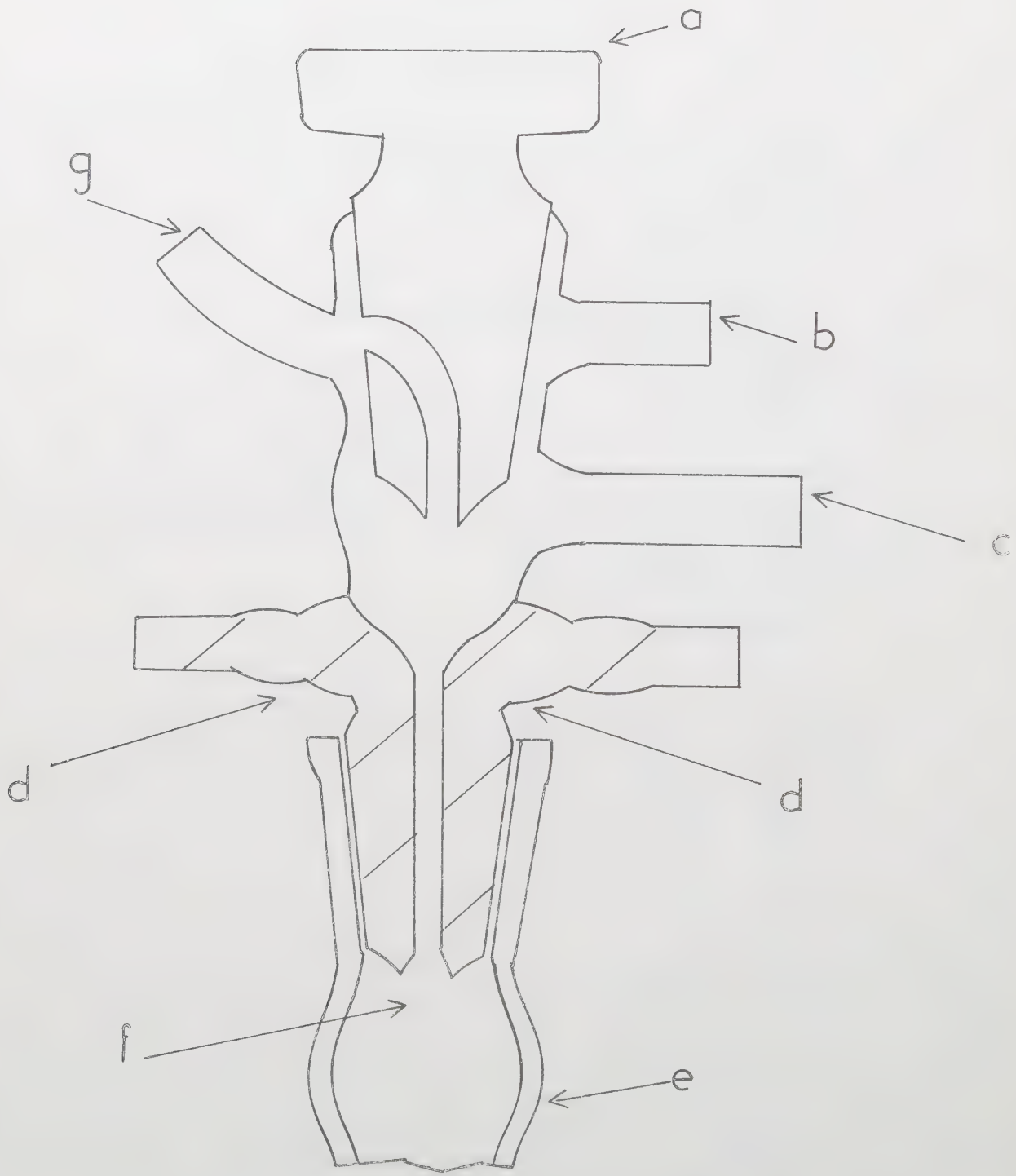
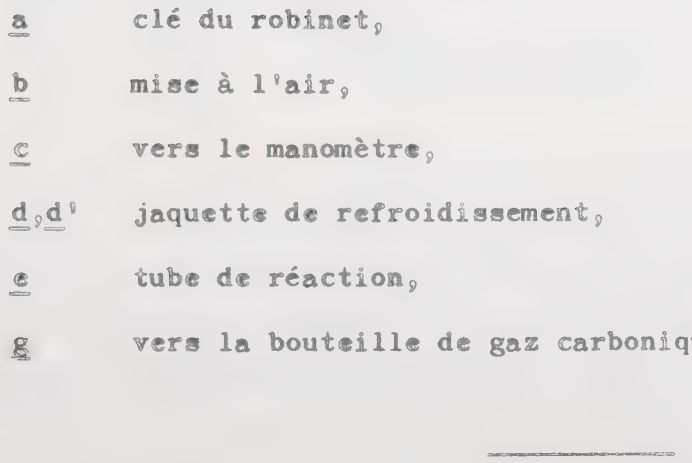


Figure 17


a clé du robinet,
b mise à l'air,
c vers le manomètre,
d,d' jaquette de refroidissement,
e tube de réaction,
g vers la bouteille de gaz carbonique.

à ± 2,5°. La position de ce four par rapport au reste de l'appareillage est fixe et repérée par des butées. Nous plaçons l'échantillon dans une nacelle en platine à cinq plateaux superposés. La température du solide est repérée grâce à un thermocouple platine-platine rhodié à 10 %, plongeant à l'intérieur même du tube laboratoire, au voisinage immédiat de la nacelle. Nous avons noté la nécessité d'utiliser un thermocouple en platine qui seul présente une bonne inertie chimique au gaz carbonique aux températures des expériences. Sa position par rapport à la nacelle contenant l'échantillon est fixe. Le passage des fils du thermocouple vers l'extérieur se fait par l'intermédiaire de tubes de "Kovar" de 0,5 mm de diamètre.

L'appareil devant fonctionner plusieurs jours sans arrêt, un ensemble de circuits de sécurité est disposé sur le chauffage du four. En cas de rupture du thermocouple de régulation, le chauffage est supprimé par une sécurité interne au régulateur. Un thermomètre à contact contrôle la température de sortie de l'eau de refroidissement du four et un relai électronique du type Guerpillon évite tout dépassement thermique au dessus de la température désirée.

Pour mesurer la pression du gaz carbonique, nous disposons d'un manomètre à branche capillaire $\underline{a}_1$ (fig n° 16), munie d'une pointe en verre en $\underline{h}$, délimitant ainsi un volume réactionnel fixe. Un cathétomètre au 1/100 mm permet de repérer les dénivellations du mercure dans le manomètre. Nous effectuons les corrections de ménisque des niveaux du mercure.

2°) Mode opératoire :

Nous plaçons 0,50 ± 0,01 g de carbonate dans la nacelle en platine. La hauteur de l'échantillon, sans tassement, est de 3 mm environ dans chaque plateau. La poudre est dégazée sous vide dynamique de 10^{-6} mm . Hg à 400°C pendant 12 heures. Par passage en statique nous vérifions que le montage est étanche au 1/100 mm . Hg. Cette mesure d'étanchéité permet en outre de s'assurer de l'élimination totale d'impuretés telles que le carbonate de magnésium qui se décompose à température beaucoup plus basse que le carbonate de calcium. A ce moment, nous élevons la température selon un programme de chauffage déterminé à l'avance. L'équilibre réactionnel est atteint lorsque ces élévations de pressions compte tenu des corrections de ménisques et de température deviennent suffisamment faibles - inférieures au 1/10 mm sur 24 heures - et qu'une légère

diminution de la température du four, fait baisser la pression d'équilibre. Cet équilibre de décomposition est ensuite vérifié à température décroissante. La pression d'équilibre à la température absolue T est la pression directement lue sur le manomètre. Notons toutefois qu'une partie du gaz carbonique résultant de la décomposition est à la température du four et l'autre partie à la température ambiante. Considérons alors la loi de VAN T' HOFF

$$\frac{d\,[\ln K]}{d\left[\frac{1}{T}\right]} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \qquad (1)$$

dans laquelle K est la constante d'équilibre et ΔH° l'enthalpie de la réaction. La constante K doit nécessairement être exprimée en fonction du nombre de moles à l'équilibre c'est à dire du volume ou de la pression des gaz dans des conditions standard. Dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium, nous avons :

$$K = P\,[CO_2] \qquad \text{avec } P[CO_2] \text{ standard.}$$

Pour réaliser cette correction de pression standard, nous introduisons dans l'appareil diverses pressions de gaz carbonique à 25°C. Le four est porté à différentes températures et nous notons l'équilibre de pression pour chaque température du four et chaque pression initiale de gaz carbonique. Nous obtenons ainsi la valeur du facteur "correctif d'état standard" k par lequel il faut diviser, dans des conditions expérimentales bien déterminées, la pression d'équilibre lue au manomètre pour obtenir la pression d'équilibre standard.

B . RESULTATS EXPERIMENTAUX

Notre travail a consisté à mesurer les enthalpies de réaction du carbonate de calcium en grains de dimensions variées. Nous indiquerons d'abord quelques résultats annexes observés au cours de nos expériences.

1°) Résultats annexes :

a - étanchéité de l'appareil -

Nous avons constaté la parfaite étanchéité de l'appareil lorsque le tube d (fig. n° 16) est porté à haute température. Après dégazage nous vide

de 10^{-6} mm . Hg pendant 12 heures à 400°C, dans l'appareil isolé porté à 1014°C ([21]), la pression ne dépasse pas 1/100 mm . Hg pendant 12 heures.

Nous avons remarqué que la présence de la nacelle en platine à la température de 1014°C, n'introduisait aucune tension de vapeur parasite appréciable. Selon HULETT ([126])([127]) et VAN LIEMPT ([126])([128]), elle est en effet de 26 . 10^{-8} mm . Hg à 200°C et de 0,01 mm . Hg à 3191°C d'après GODLEY ([129]). Quant à la volatilité du platine rhodié utilisé pour constituer le thermocouple, elle est plus basse encore ([130]).

b - température de début de réaction -

La mesure de pression d'équilibre nécessite une attente de plusieurs heures après la mise en température. A 600°C l'équilibre peut être considéré réalisé en 48 heures. A 800°C, il est nécessaire d'attendre 72 heures au moins pour obtenir l'égalisation de pression.

Aucune décomposition thermique du carbonate de calcium n'est observée pour des températures inférieures à 410°C sur une durée de 12 heures. A deux reprises nous avons noté le début de décomposition de l'échantillon D_1 à 486°C et 488°C. Nous observons à cette température un abaissement du niveau du mercure dans la branche a_1 du manomètre (fig n° 16), de l'ordre de 1/100 mm . Hg. Ces valeurs concordent avec celles données par ANDRUSSOW ([37]). D'après cet auteur, la tension de vapeur du gaz carbonique résultant de la décomposition de la calcite est de 3 . 10^{-4} mm . Hg à 400°C et de 0,15 mm . Hg à 500°C. Selon SOSMANN, HOSTETTER et MERVIN ([131]) au contraire une certaine décomposition serait appréciable dès 400°C. Le rôle joué par le dégazage préalable de la poudre est considérable. C'est ce que notent WHITING et TURNER ([29]). A 500°C les auteurs trouvent une pression d'équilibre de décomposition variant de 0,045 mm . Hg à 0,092 mm . Hg. A 522°C, cette dernière demeure égale à 0,106 mm . Hg pendant 7 jours.

c - résidu de décomposition -

Après décomposition partielle et retour à température ordinaire, la pression résiduelle de gaz carbonique au dessus de l'échantillon n'est jamais nulle, bien que le gaz restant soit essentiellement issu du carbonate initial. Pour l'échantillon D_1 à 29°C, une pression résiduelle de 47, 97 mm . Hg a été

observée pendant 72 heures. Il semblerait que lors de la recombinaison du gaz carbonique et de la chaux, il se forme une couche de carbonate imperméable au gaz, ralentissant ainsi la carbonatation des couches de chaux plus profondes. Ce sont là les conclusions de HYATT, CUTLER et WADSWORTH ([8]) et CREMER et NITSCH ([16]) qui ont observé le même phénomène. Nous avons réalisé sur un résidu de décomposition, un diagramme de diffraction X qui a confirmé l'existence d'un mélange de cristaux rhomboédriques de calcite et de cristaux cubiques de chaux. Toute idée de la présence d'un carbonate basique de calcium ou d'une solution solide chaux - carbonate de calcium à la surface des grains résiduels est donc à rejeter ([5])([8])([9])([35])([40])([44]). Nous donnons dans le tableau XIV, en regard des raies étalons ([55]), les raies du diagramme X obtenu (échantillon C_3). Les raies très faibles n° 8 et 13, sont celles du carbonate de magnésium, impureté présente dans l'échantillon C_3 à la dose de 0,3 %.

2°) Résultats thermodynamiques :

Pour calculer la valeur de la pression standard d'équilibre à la température T, nous avons dressé le tableau XV. Nous réalisons la correction de ménisques, de température ambiante et "d'état standard". Les différentes valeurs du logarithme décimal de la pression standard d'équilibre sont ensuite portées sur un graphique en fonction de l'inverse de la température absolue. La valeur de la pente de la droite $\log_{10} P.[CO_2]_{st} = f(1/T)$ permet de calculer l'enthalpie de la réaction à T. Notons que l'utilisation de valeurs "brutes" de pression, sans les corrections indiquées, n'introduit aucune variation de la pente de la droite indiquée.

Ceci s'explique simplement par la faible influence des facteurs correctifs et le fait que le logarithme de la pression est porté en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous donnons dans le tableau XVI, les différentes valeurs du facteur correctif d'état standard k, en fonction de la température absolue. Les variations dans un domaine assez faible de température (900-1150°K) sont sensiblement linéaires.

Dans les tableaux XVII et XVIII , nous donnons pour deux échantillons C_2 et D_3, les valeurs des logarithmes des pressions d'équilibre "brutes" à une température donnée et les valeurs du logarithme de ces pressions après cor-

TABLEAU XIV

Raies n°	Angle diffraction en ° et '		d en Å	Intensité relative	Références (55) (132)			
					d en Å CO_3Ca	$1/1_o$	d en Å CaO	$1/1_o$
1	13°	23'	3,850	0,06	3,86	0,08		
2	17	08	3,037	1,00	3,04	1,00		
3	18	46	2,779	0,10			2,76	0,40
4	21	00	2,495	0,10	2,95	0,20		
5	21	50	2,400	0,36			2,39	1,00
6	23	02	2,282	0,20	2,28	0,24		
7	25	18	2,092	0,10	2,09	0,20		
8	27	40	1,928	0,01				
9	27	52	1,915	0,20	1,92	0,32		
10	28	28	1,877	0,20	1,87	0,24		
11	31	42	1,702	0,20			1,69	0,63
12	33	22	1,626	0,01				
13	33	50	1,605	0,06	1,60	0,16		
14	35	56	1,523	0,02	1,51	0,12		
15	38	05	1,450	0,02	1,47	0,05		
16	38	25	1,437	0,02	1,439	0,08		
17	39	00	1,421	0,01	1,425	0,05		
18	40	08	1,387	0,02			1,382	0,20

TABLEAU XV

(1) Nom de l'échantillon	(2) Poids de l'échantillon	(3) Dénivellation observée en mm.Hg	(4) Dénivellation après correction de ménisques en mm.Hg
(5) Température ambiante t°C	(6) Température de l'échantillon T°K	(7) Inverse de la température T°K	(8) Facteur de correction d'état standard k

(9)	(10)	(11)
$\left[\frac{\text{Dénivellation observée en mm.Hg}}{k}\right]$	$\left[\frac{\text{Dénivellation observée en mm.Hg}}{k}\right] \cdot \frac{1}{1+\alpha t}$	$\left[\frac{\text{Dénivellation observée en mm.Hg}}{k}\right] \cdot \frac{1+25\alpha}{1+\alpha t}$

(12)
$\log_{10} P(CO_2)^{T}_{st}$ en mm.Hg

TABLEAU XVI

T°K	k (valeurs moyennes)
900	1,131
950	1,137
1 000	1,142
1 050	1,148
1 100	1,153
1 150	1,153

rection de température ambiante et "d'état standard". La valeur de la température est également indiquée. Nous voyons qu'il existe un écart constant entre les deux séries de valeurs des logarithmes quelle que soit la température considérée.

a - pressions d'équilibre :

Les pressions d'équilibre que nous avons déterminées ainsi, sont sensiblement identiques à celles fournies par ANDRUSSOW ([37]). Elles s'écartent des résultats de TAMARU, SIOMI et ADATI ([40]) et JOHNSTON ([35]) [Tableau XIX]. Notons toutefois que les isochores d'ANDRUSSOW ont fait l'objet de vérification au moyen de calculs thermodynamiques. ULICH et JOST ([47]) ont montré le parfait accord entre les résultats expérimentaux et ceux fournis par le calcul. Tout récemment JANJIC, BRINER et PAILLARD ([21]) ont observé des valeurs identiques à celles de TAMARU, SIOMI et ADATI.

L'isochore d'ANDRUSSOW

(1) $\log_{10} P \text{ mm.Hg} = -39\,908 / 4{,}571 \cdot T + 1{,}75 \log_{10} T - 0{,}00396 \cdot T / 4{,}571 + 6{,}0808$

de 753 °K à 1 183 °K, est identique à la relation de NERNST

(2) $\log_{10} P \text{ mm.Hg} = -Q_o / 4{,}571 \cdot T + 1{,}75 \log_{10} T - \alpha \cdot T / 4{,}571 + 3{,}2$

dans laquelle les termes correctifs en T^2, T^{-2}... n'interviennent que dans le

TABLEAU XVII

Echantillon C_2

T°K	t ambiante	Pression éq. mm . Hg	Log_{10} P brute	Log_{10} P corrigée	Δ log_{10}
939	20	16,92	1,227	1,178	0,049
1047	22	149,61	2,173	2,119	0,054
1008	22	78,38	1,893	1,840	0,053
1001	22	72,47	1,859	1,808	0,051
980	22	43,72	1,640	1,585	0,055
937	20,5	19,92	1,292	1,241	0,051
1010	21	78,61	1,895	1,840	0,055
1061	21	200,76	2,301	2,248	0,053
1110	20	404,70	2,606	2,551	0,055

TABLEAU XVIII

Echantillon D_3

T°K	t ambiante °C	P. éq. mm. Hg	Log_{10} P. éq."brute"	Log_{10} P éq."corrigée"	Δ log
920	19	11,76	1,068	1,024	0,044
1027	18	116,58	2,064	2,017	0,047
991	20	61,20	1,786	1,736	0,050
971	23	40,35	1,605	1,552	0,053
940	20	19,69	1,292	1,246	0,046
989	19	52,53	1,720	1,675	0,045
1029	20	105,58	2,021	1,971	0,050
934	21,5	17,16	1,233	1,184	0,049
1029	20	104,66	2,017	1,967	0,050

cas de grands intervalles de température et de pression. Q est l'enthalpie de la réaction. Pour un intervalle de température assez faible, la fonction log P = f (1/T) est linéaire , ce que nous observons. Nous donnons dans le Tableau XIX , les valeurs des pressions d'équilibre trouvées par différents auteurs en fonction des températures correspondantes .

TABLEAU XIX

T °K	Pressions d'équilibre calculées en mm.Hg			Pression observée sur la droite expérimentale : log K = f (1/T) Echantillon C_2 .
	ANDRUSSOW (37)	TAMARU (40)	JOHNSTON (35)	
937	I4,22	12,95	11,49	15,82
939	15,11	14,17	12,12	16,32
1001	55,28	52,90	44,69	58,30
1008	63,49	60,90	46,IO	64,00
1010	66,0I	63,39	53,44	69,20
1047	132,01	127,7	106,4	136,80
1061	176,30	158,0	137,13	176,50
1110	389,3	382,0	311,0	393,50

L'isochore de TAMARU,SIOMI et ADATI (40) nous ayant permis de réaliser le Tableau XIX est la suivante :

(3) $\log_{10} P$ mm.Hg = - 9220 / T + 1,70 $\log_{10}$ T - 0,000149 .T +1,443.10^{-7}.T^2 + 7,181

et celle de JOHNSTON (35) :

(4) $\log_{10} P$ mm.Hg = -9340 / T + 1,1 $\log_{10}$ T - 0,00I2 .T + 8,888 .

JANJIC, BRINER et PAILLARD (21) ne fournissent aucune valeur de l'isochore qu'ils ont déterminée.

b - calcul de l'isochore en fonction des données thermodynamiques récentes :

Il est possible de calculer la constante d'équilibre d'une réaction chimique à une température quelconque, connaissant les chaleurs spécifiques des constituants, la variation d'énergie libre de la réaction et la valeur de cette grandeur à une seule température. Il suffit d'intégrer la relation de VAN T'HOFF

$$(1) \qquad \frac{d\,[\,\log K\,]}{d[\,1/T\,]} = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

selon(2)

$$(2) \qquad \log K_T = \int_{25}^{T} \Delta H^\circ \cdot dT / RT^2 + \mathcal{E}$$

relation dans laquelle $\mathcal{E}$ est une constante d'intégration. ΔH°, variation d'enthalpie est exprimée en fonction des chaleurs spécifiques des réactifs et des produits de la réaction selon la loi de KIRCHOFF :

$$(3) \qquad \Delta H^\circ = \int \Delta C_p \cdot dT = \int [\, A + BT + CT^2 + .. \,]\, dT$$

$$(4) \qquad \Delta H^\circ = AT + B.T^2/2 + C.T^3/3 + .. + \Delta H^\circ_\circ$$

relation dans laquelle $\Delta H^\circ_\circ$ est une constante d'intégration. Dans le cas de la décomposition thermique du carbonate de calcium, les variations de l'énergie libre et d'enthalpie standard, sont les suivantes : ([133])([134])

$$(5) \qquad \Delta F^\circ_{298} = -94,26 - 144,40 - (- 269,78) = 31,12$$

Kcal/mole

$$(6) \qquad \log_{10} K_{298} = -3II20 / 298,16 . 1,98 = - 52,70$$

et

$$(7) \qquad \Delta H^\circ_{298} = - 151,90 - 94,05 - (- 288,45) = 42,50$$

Kcal/mole.

Pour les variations avec la température des chaleurs spécifiques du réactif et des produits de la réaction, nous utiliserons les relations ci-dessous en accord à 298,I6 °K avec les valeurs du "Bureau of Standards"([135 à 140]) [Tableau XX].

$$(8) \qquad C_p\,(CO_2) = 6,124 + 10,39.10^{-3}.T - 35,45.10^{-7}.T^2$$

$$(9) \qquad C_p\,(CaO) = 10,000 + 4,84.10^{-3}.T - 1,08.10^{5}.T^{-2}$$

$$(10) \qquad C_p\,(CO_3Ca) = 19,684 + 11,89.10^{-3}.T - 3,07.10^{5}.T^{-2} .$$

Tableau XX

Corps considéré.	Chaleur spécifique calculée à 298,16 °K en cal / deg.mole.	Valeur fournie par le Bureau of Standards en cal / deg.mole.
CO_2	8,90	8,87
CaO	10,23	10,23
CO_3Ca	19,76	19,57

La loi qui donne les variations avec la température de la chaleur spécifique ΔC_p des produits de la réaction et du réactif est :

(11) $$\Delta C_p = - 3,56 + 3,34.10^{-3}. T$$

Nous négligeons ici les termes en T^2 et T^{-2} qui n'interviennent pas dans un faible domaine de température et de pressions.

(12) $$\Delta H^\circ = \int \Delta C_p . dT = - 3,56 + 3,34.10^{-3}. T^2 / 2 + \Delta H^\circ_\circ$$

où $\Delta H^\circ_\circ$ est une constante d'intégration. A 298,16 °K,

(13) $$\Delta H^\circ_{298} = 42\ 500 \text{ cal/mole.}$$

En portant T = 298,16 °K dans la relation (12), il vient :

(14) $$\Delta H^\circ_\circ = 43\ 413 \text{ cal/mole.}$$

Intégrons alors la relation (2), nous obtenons (15),

(15) $$\log_e K = \int \Delta H^\circ . dT / RT^2$$

$$= - \Delta H^\circ_\circ / RT - 3,56 \log_e T / R + 3,34. 10^{-3}. T / 2R + \beta$$

relation dans laquelle β est une constante d'intégration. Faisons T = 298,16 °K dans (15) et nous obtenons

(16) $$\beta = 30,81 .$$

Finalement l'expression de $\log_e K = f (T)$ est donnée par la relation

(17) $\log_e K = - 21\,925 / T - 1{,}79 \log_e T + 0{,}000843.T + 30{,}81$

Cette relation peut être considérée comme l'isochore de décomposition du carbonate de calcium, compte tenu des valeurs toutes récentes de la thermodynamique. Les valeurs des pressions d'équilibre obtenues à différentes températures à partir de la relation (17) sont consignées dans le tableau XXI.

Tableau XXI

T °K	$\log_e K$	P.équil.en Atm.	P.équil.en mm.Hg	Valeurs d' ANDRUSSOW	Echantillon C_2 mm.Hg
937	- 4,050	0,00174	13,22	14,22	15,82
1000	- 2,639	0,0716	54,28	55,41	56,30
1061	- 1,452	0,234	174,24	177,88	176,30

c - Enthalpies de réaction :

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'enthalpie de réaction est calculée à partir de la droite log K = f (1/T) dans un bref domaine de température. Pour six échantillons différents, de diamètre varié, dans des conditions expérimentales de décomposition thermique aussi identiques que possible, nous obtenons les enthalpies de réaction suivantes (fig n° 18 et 19) [Tableau XXII] . Le signe δ des figures n° 18 et 19, indique que nous mesurons la pression d'équilibre à température croissante de décomposition et le signe ρ indique que nous opérons à température décroissante.

α-) Calculs d'erreurs :

L'erreur sur la valeur de l'enthalpie dépend essentiellement de l'erreur sur la mesure de la température. Ecrivons

(1) $\Delta H^{\circ}_{T} = \Delta [\log P (CO_2)_{st}] / \Delta (1/T)$.

et la dérivé logarithmique

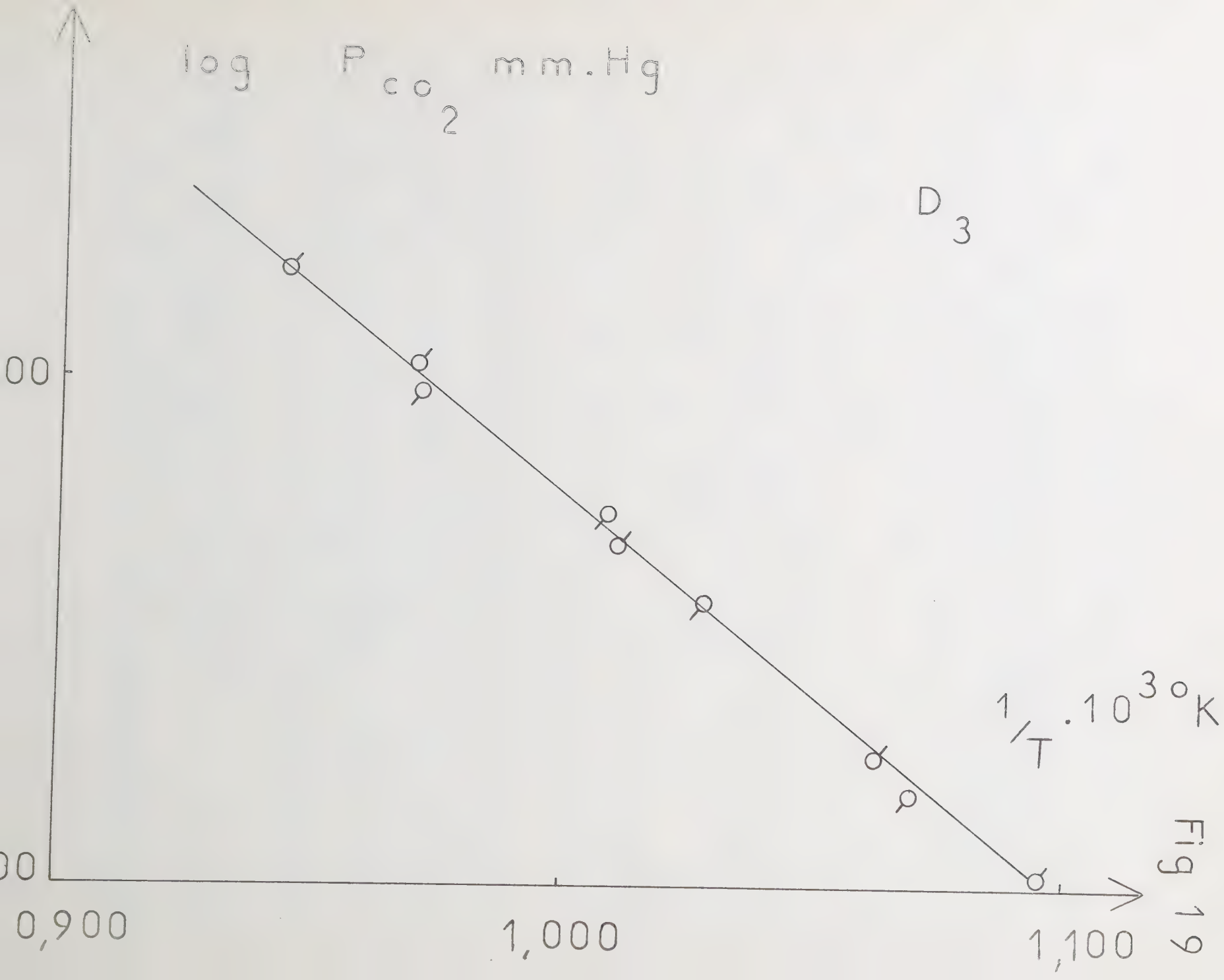


Fig 19

Tableau XXII

Echantillon	Pente	$\Delta H^{\circ}_{\circ}$ Kcal/mole entre 950 et 1 050 °K.
C_2	- 8,38	38,33 ± 0,1
C_4	- 8,27	37,93
C_1	- 8,21	37,65
D_3	- 8,03	36,73
D_1	- 7,98	36,50
D_2	- 7,96	36,41

Tableau XXIII

Enthalpie de réaction cal/mole.	T °K	Mode opératoire	Références (4)
42 000	363	Calorimètrie	(39)
42 560	363	"	(141)
42 650	363	"	(142)
34 760	1 159	Pressions d'équilibre	(142)
37 502	1 150	"	(143)
37 251	1 154	"	(25)

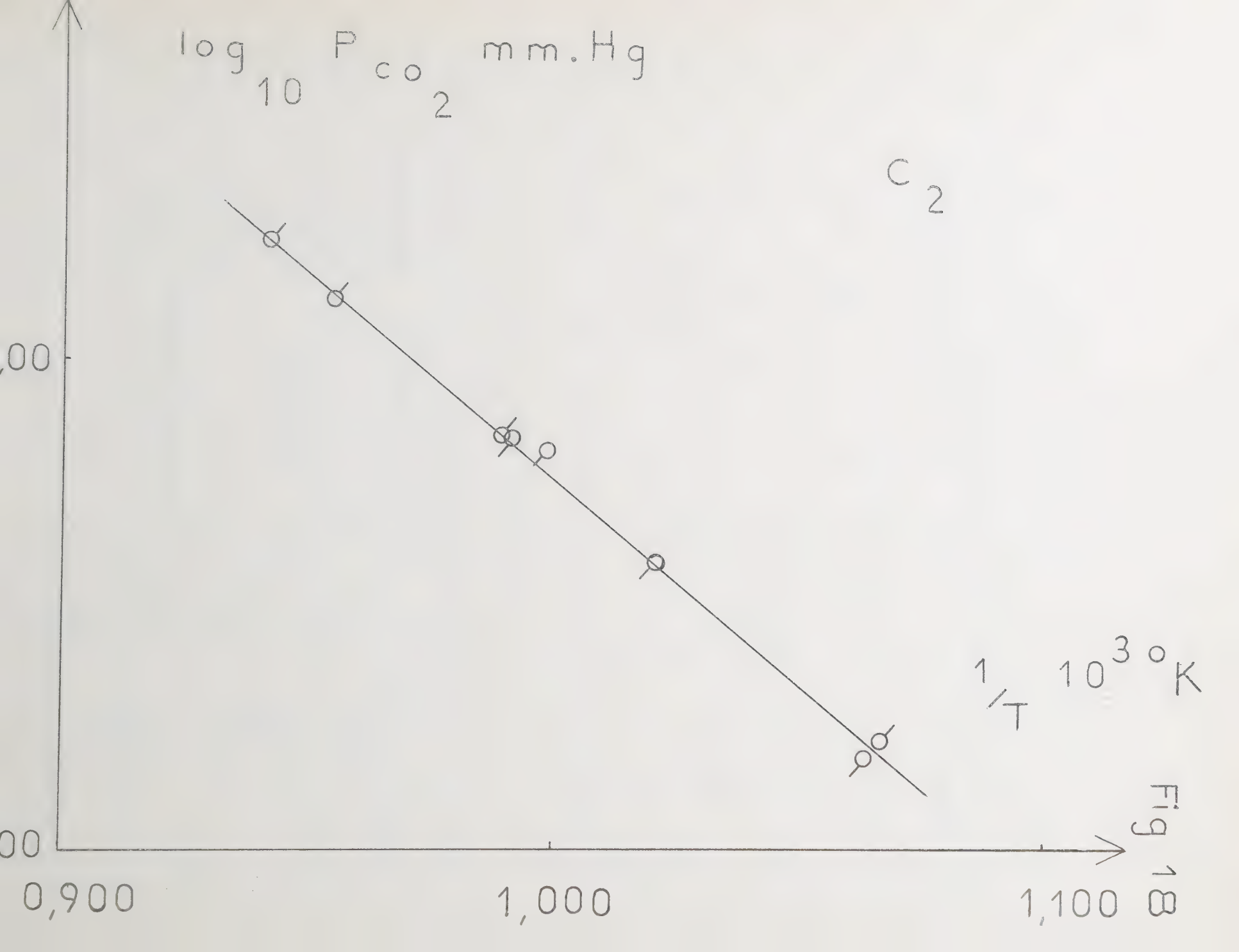


Fig 18

$$(2) \qquad \frac{d\left[\Delta H^{\circ}_{T}\right]}{\Delta H^{\circ}_{T}} = \frac{d\left[\Delta\left[\log P\,(CO_2)_{st}\right]\right]}{\Delta\left[\log P\,(CO_2)_{st}\right]} + \frac{d\left[\Delta\,(1/t)\right]}{\Delta\left[1/T\right]}$$

Les pressions d'équilibre étant mesurées au 1/10 mm.Hg , dans le second membre de la relation (2), le premier terme est négligeable devant le second. A 1 000 °K, nous obtenons une régulation de température à 2,5 ° près. Par suite

$$(3) \qquad d\left[\Delta H^{\circ}_{T}\right] / \Delta H^{\circ}_{T} = 0{,}005$$

et la précision sur la valeur de l'enthalpie est de l'ordre de $\pm$ 0,1 Kcal/mole.

β-) Valeur de ΔH°_{T} et littérature chimique :

Les valeurs de l'enthalpie que nous avons obtenues sont légèrement inférieures à celles indiquées dans la littérature chimique. Selon VALLET ([45]), l'enthalpie de formation de la calcite est de 40 Kcal/mole à 1 073 °K. Toutefois comme le montre SPLICHAL ([4]), les valeurs des enthalpies obtenues au moyen de mesures d'équilibre de pression, sont légèrement inférieures à celles fournies par calorimètrie. Ces valeurs sont consignées dans le Tableau XXIII ([4]).

Quoiqu'il en soit, nous pensons que l'intêret de nos mesures réside dans la possibilité de comparer entre elles les enthalpies de différents échantillons de calcite dans des conditions identiques.

γ-) Enthalpie et granulométrie :

Nous voyons dans le tableau XXII que les enthalpies de réaction décroissent lorsqu'augmente la surface spécifique des cristaux, les échantillons D étant bien plus fins que les échantillons C. Ce résultat que nous attendions, semble montrer l'influence de la dimension des grains sur leurs propriétés thermodynamiques. Afin d'avoir une idée plus précise du rôle joué par ce facteur, nous avons entrepris comme l'ont suggéré tout récemment CREMER et NITSCH

[16], une étude de chaleur de dissolution de nos échantillons dans un solvant approprié. Nous pensons mettre en évidence une énergie de surface des cristaux qui expliquerait l'anomalie constatée dans nos résultats thermodynamiques.

Nous allons montrer dans le chapitre suivant, ce qu'il faut entendre par la notion récente " d'énergie de surface ", et son rapport étroit avec les relations thermodynamiques classiques.

CHAPITRE V

MESURES D'ENERGIES DE SURFACE DE LA CALCITE

A. CONSIDERATIONS THEORIQUES

I°) Nature de l'énergie de surface : ([I44]) ([I45])

Les premiers calculs relatifs aux mesures de l'énergie de surface des solides remontent à 1919. Ce sont les travaux de BORN et STERN ([I46]) repris par GIBBS ([I47]). Supposons un cristal infiniment grand, sous vide à 0°K. Une énergie intrinsèque U est attachée à ce cristal. Par fractionnement deux surfaces apparaissent. L'énergie superficielle peut être considérée égale à l'augmentation d'énergie potentielle entre les ions des deux surfaces désormais séparées par une distance infiniment grande. Cette énergie est donnée par la relation suivante

$$(1) \qquad E_s = \left[2U_{hémi} - U_{holo} \right]/2A$$

dans laquelle $U_{hémi}$ est l'énergie totale d'interaction ionique dans l'hémicristal formé et U_{holo} l'énergie totale d'interaction ionique dans l'holocristal initial. A est l'aire de l'une des surfaces crées. De la même façon, nous pouvons définir une entropie de surface S_s.

Nous parlerons alors d'une " tension de surface " γ du cristal

$$(2) \qquad \gamma = f - \text{Somme } \mu_i \Gamma_i$$

dans laquelle f est l'énergie libre de HELMHOTZ $E_s - TS_s$ par unité de surface, Γ_i la densité superficielle N_i/A de la substance i par unité de surface et μ_i le potentiel chimique égal pour chacun des deux nouveaux cristaux formés à la grandeur

$$(3) \qquad \mu_i = \left[\frac{dA_a}{dN_i} \right]_{T,v,N_{j \neq i}}$$

$$(4) \qquad \mu_i = \left[\frac{dG_a}{dN_i} \right]_{T,\gamma,N_{j \neq i}}$$

F est l'énergie libre de HELMOTZ et G l'énergie libre de GIBBS F + pV. Dans la différentiation (2), γ est supposée indépendante de A (surface) et dans la différentiation (3) et (4) , F et G sont supposées indépendantes de V (volume) à travers tout le cristal ([148]). La quantité γ est la densité définie comme suit

$$(5) \qquad W = F - \text{Somme}_i \, \mu_i N_i$$

$$(6) \qquad W = \int \gamma \, . \, dA \, .$$

La variation de W à potentiel chimique constant représente le travail mécanique fourni au système pour modifier sa surface d'une quantité infiniment petite dA. L'énergie d'un solide hautement divisée peut se mettre sous la forme ([149]) :

$$(7) \qquad dU = T.dS - p.dV + \gamma \, . \, dA + \mu \, . \, dN$$

relation dans laquelle μ représente le potentiel chimique.

Les différentes relations de (1) à (7) permettent d'identifier les nouvelles grandeurs de la Thermodynamique E_s et γ avec les grandeurs classiques F et G, ces dernières étant d'ailleurs accessibles à l'expérience par la mesure de pressions d'équilibre ([150])

$$(8) \qquad \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G}{T} \right] = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}$$

où ΔH° est l'enthalpie de la réaction et

$$(9) \qquad \Delta G^\circ = R T \, . \, \text{Somme}_i \, n_i \log p_i$$

dans une réaction réversible à l'équilibre.

2°) Calculs de l'énergie de surface :

Les calculs de l'énergie de surface reposent sur des considérations d'attractions et de répulsions de dipôles entre eux. Une certaine distorsion des couches extérieures doit être prise en considération. Des calculs récents [HOFF et BENSON ([151])] font appel à des théories de mécanique quantique et de répartition de densité électronique à l'intérieur des ions.

Et dans ce cas , les valeurs théoriques trouvées sont trois fois plus élevées que celles calculées à partir des données coulombiennes clas-

siques . Pour la face [100] du chlorure de sodium à 0°K et sous pression nulle, BORN et STERN ([146]) trouvent 150 erg/cm^2 et LENNARD-JONES et TAYLOR ([152]), 96 erg/cm^2. DENT ([153]) introduit une correction de polarisation des ions et de contraction de la surface : il trouve pour la face [100] du chlorure de sodium, une valeur de 77 erg/cm^2. Enfin SHUTTLEWORTH en 1949 ([154]), faisant la synthèse de toutes les théories antérieures, trouve 155 erg/cm^2. Nous voyons ainsi que les valeurs théoriques de l'énergie de surface pour un tel cristal, varient notablement d'un auteur à l'autre. Reste à examiner les méthodes expérimentales de mesure de l'énergie superficielle[SUTHERLAND ([155])].

3°) Détermination expérimentale de l'énergie de surface :

Dissoudre un cristal, c'est libérer l'énergie réticulaire existant entre les ions du cristal mais c'est aussi libérer l'énergie superficielle du cristal en supprimant cette surface. Aussi de nombreux auteurs ont-ils essayé de mesurer cette grandeur par dissolution des cristaux dans un solvant approprié. Sa valeur est le rapport de la variation de la chaleur de dissolution à la valeur de la surface correspondante des cristaux.

LIPSETT,JOHNSON et MAASS ([156])([157]) semblent avoir été les premiers à mesurer l'énergie de surface du chlorure de sodium par dissolution dans l'eau de cristaux de granulométrie variée. A 25°C , sur un sel légèrement humide, ils trouvent 400 erg/cm^2. Sur un sel parfaitement sec([157]) la valeur trouvée est de 386 erg/cm^2. BOYD et HARKINS ([158]) reprennent ces expériences et trouvent 395 erg/cm^2. Il faut noter toutefois que les valeurs trouvées pour la surface des cristaux est déduite à partir d'observation au microscope. WERTZ ([159]) mesurant la surface des cristaux de chlorure de sodium par une méthode d'adsorption de gaz à basse température , obtient une énergie de surface de 130 erg/cm^2. Ce dernier se contente toutefois d'une seule valeur et ne réalise qu'une seule expérience. BENSON et BENSON ([145]) ont mesuré récemment la chaleur de dissolution du chlorure de sodium dans un calorimètre de 200 cm^3 de capacité. L'échantillon est contenu dans une ampoule en verre brisée à l'intérieur même de l'appareil à l'aide d'une guillotine. Les auteurs ont surtout éssayé de soustraire l'échantillon à la présence d'humidité et se sont efforcés d'utiliser des cristaux de grande pureté. Ils obtiennent ainsi une énergie de surface de

305 erg/cm^2. Selon eux, cette valeur serait provisoire. BRUNAUER,KANTRO et WEISE ([160]) étudient quant à eux, l'énergie superficielle d'oxyde et d'hydroxyde de calcium. Ils dissolvent les échantillons dans une solution nitrique 2N. A 298°C, ils obtiennent une énergie de surface de 1310 erg/cm^2. Ceci pour de l'oxyde de calcium. Notons toutefois que les mesures réalisées par ces auteurs ne l'ont été que sur deux échantillons de granulométrie différente.

4°) Chaleur de dissolution de la calcite.

En 1925 BACKSTROM ([161]) fait dissoudre de la calcite dans une solution normale d'acide chlorhydrique afin de déterminer la chaleur de dissolution de ce sel. Il opère sur 10 g de carbonate et 800 cm^3 de solution acide. Il observe un dégagement de chaleur égal à 4,492 Kcal/mole. Toutefois lors de la dissolution, la quantité de gaz dégagée est trés grande. Pour tenir compte de la chaleur sensible du gaz éliminé, il réalise une seconde série de mesures au cours desquelles un courant de gaz carbonique barbote dans la solution acide. Il observe alors une chaleur de réaction égale à 3,245 Kcal/mole. Toutefois BACKSTROM n'indique pas la dimension des cristaux de calcite étudiés.

MAIER et ANDERSON ([162]) dissolvent du carbonate de calcium dans une solution chlorhydrique 1,5 HCl/ 30 H_2O, saturée de gaz carbonique. Ils opérent sur une grande quantité de calcite - 50 g - et d'acide chlorhydrique - 595 g. Des bourres de coton sont disposées régulièrement dans la masse du carbonate, permettant ainsi au gaz carbonique de s'échapper sans créer de mousses par trop abondantes. La chaleur de dissolution observée pour des cristaux de calcite de 4mm de diamètre est de 3,913 Kcal/mole. Elle est de 4,132 Kcal/mole pour des cristaux de 0,5 µ de diamètre .

5°) Energie de surface de la calcite :

Comme l'indiquent tout récemment BRUNAUER, KANTRO et WEISE ([160]) les mesures d'énergies de surface des principaux composés de la chimie font encore malheureusement défaut. Nous n'avons pas pu trouver dans la littérature scientifique une référence se rapportant à l'énergie de surface du carbonate de calcium. Quelques résultats généraux nous permettent toutefois de prévoir grossièrement la valeur de l'énergie de surface de ce minéral.

(α) énergie de surface et polarisation des ions superficiels : Considérons l'arête d'un monocristal formé d'ions A et B . En dehors de toute polarisation , les centres des ions A et B sont alignés sur cette arête. Si une certaine polarisation existe entre A et B , un réarrangement ionique va s'ensuivre de sorte que l'énergie de surface soit la plus basse possible. DUNDON ([I63]) calcule ainsi les énergies superficielles de cristaux de granulomètrie variée, par dissolution dans un solvant. Pour l'iodure de plomb, il trouve I30 erg/cm^2. Les ions iodure et les ions plomb sont éminemment polarisés. En calculant l'énergie de surface du fluorure de plomb, il trouve 900 erg/cm^2. L'ion fluorure est moins polarisé que l'ion iodure. Enfin l'énergie superficielle du fluorure de calcium est de 2 500 erg/cm^2, l'ion calcium étant moins polarisé que l'ion plomb. La faible polarisation du cation calcium mais la grosseur de l'ion carbonate, laissent prévoir une énergie superficielle de la calcite intermédiaire entre celle du fluorure de calcium et du fluorure de plomb.

(β) énergie de surface et dureté du cristal : DUNDON ([I63]) trouve une énergie de surface de cristaux d'autant plus élevée que ces cristaux sont plus durs. En effet il faut beaucoup plus d'énergie pour broyer à l'état de poudre du diamant par exemple qu'il n'en faut pour broyer du sulfate de strontium. Ce sont aussi les conclusions de JENSEN ([I64]), NEUHAUS ([I65]) et CHEPELEVETSKII ([I66]). La dureté du diamant est IO dans l'échelle de MOHS et celle du sulfate de strontium est 3 ([I44]). L'énergie de surface du diamant est 9 280 erg/cm^2 pour la face [IOO] d'aprés STRANSKI et SUHRMANN ([I67]) et celle du sulfate de strontium n'est que de I 400 erg/cm^2. L'énergie de surface de la calcite, de dureté voisine de 3 doit donc être voisine de celle du sulfate de strontium, valeur en accord avec celle que laisserait supposer la polarisation des ions calcium et carbonate.

B. MESURES DES ENERGIES DE SURFACE DU CARBONATE DE CALCIUM

Nous avons réalisé ces mesures selon la méthode mise en oeuvre par MAIER et ANDERSON ([I62]) et BENSON et BENSON ([I45]) : un poids connu de l'échantillon de carbonate est dissout dans un excès d'une solution d'acide

chlorhydrique I,5 HCl / 30 H_2O .

I°) Appareillage :

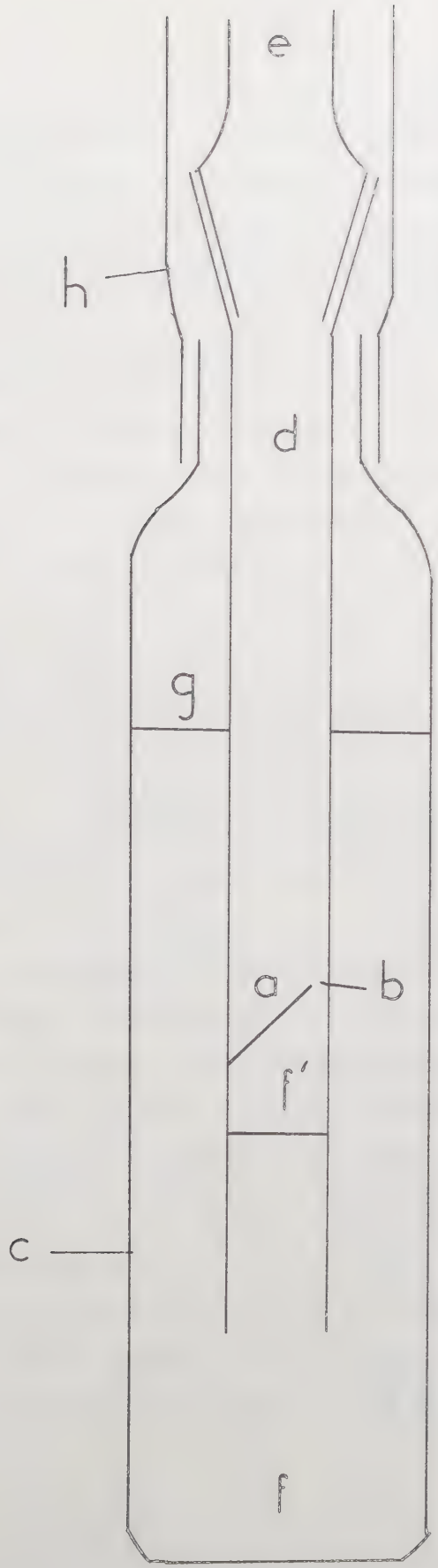
La quantité de chaleur dégagée au cours de la dissolution du sel de calcium dans la solution acide est mesurée dans un microcalorimètre du type CALVET ([168])([169]) parfaitement mis au point par GRAVELLE ([171]). Cet appareil est placé dans une chambre climatisée à 22°C au I/2 ° prés. Il se compose d'une suite de cylindres isolants en fibrociment et de cylindres conducteurs en duralumin, entourant les cellules de mesure centrales. Des guides d' onde thermique de forme spéciale répartissent régulièrement la température selon des plans horizontaux. La température de l'enceinte extérieure est réglée au I/IO ° prés à 30°C par un ensemble de thermomètres à contact et de relais électroniques. Un réseau de thermocouples fer-constantan disposés régulièrement autour des cellules centrales, intègre le flux de chaleur dégagée. Le courant thermoélectrique produit lors de la dissolution du carbonate dans les couples du calorimètre, est envoyé dans un galvanomètre trés sensible, à travers un câble blindé électriquement et thermiquement. Un suiveur de spot Sefram enregistre les déplacements du galvanomètre. Le microcalorimètre est étalonné par la mesure de l'échauffement d'une résistance électrique en manganine de 700 ohms plongée dans un bain de paraffine ; un courant électrique de potentiel et d'intensité parfaitement connus , traverse les fils de cette résistance pendant un temps donné.

2°) Mode Opératoire :

Pour réaliser une mesure de chaleur de dissolution nous plaçons de 6 à IO mg de carbonate de calcium pesés au I/IOOO mg, dans le tube en pyrex d, en a (figure n° 20). C est la cellule en pyrex en contact avec les thermocouples. Le niveau de l'acide chlorhydrique est en f' avant l'éxpérience. En ouvrant un robinet en e, le niveau f' monte dans le tube d et par le trou b se déverse sur le carbonate en a. La dissolution se produit en moins d'une minute et aucune projection de carbonate n'apparait sur les parois du tube d.

La précision absolue de la mesure est de l'ordre de $0,8.10^{-3}$ cal. en balistique ou de I/500 en valeur relative, la distance du galvanomètre au suiveur de spot étant de I600 mm environ et la précision sur la

Fig 20



mesure de l'intensité étant de $\pm 10^{-9}$ A.

Les courbes d'enregistrement ont l'allure de la figure n° 2I. En a le carbonate est introduit dans le microcalorimètre Nous atteignons l'équilibre thermique en b au bout de 4 à 5 heures. A ce moment un courant électrique de I,200 ± 0,005 mA est envoyé dans les thermocouples de mesure, décalant de I80,2 ± 0,I mm le zéro d'équilibre initial b. C'est le point c. Celui-ci est en dehors de l'enregistrement et par ce moyen nous augmentons la sensibilité du montage employé. L'équilibre thermique en c est atteint au bout de 2 heures aprés la mise en route de l'effet Peltier en b. A ce moment la réaction est déclanchée ; nous embrayons la vitesse maximum de déroulement du papier de l'enregistrement et nous notons l'amplitude maximum de chaleur dégagée. C'est la partie c-d de la figure n° 2I. Cette dissolution se réalise en moins d'une minute. En e l'effet Peltier est supprimé. Le microcalorimètre revient à l'équilibre en g en I2 heures environ. La distance entre la tangente à la courbe a-g en d et la droite b-g, compte tenu de l'effet Peltier - distance de c à la droite b-g - permet de calculer la chaleur de dissolution de l'échantillon.

3°) Résultats des mesures :

a) Résultats préliminaires :

Au cours de nos expériences nous avons pu constater les phénomènes suivants : les frottements très légers du tube de verre d sur les parois c engendrent des oscillations très amorties du galvanomètre. Les vapeurs d'acide chlorhydrique en f' ne provoquent aucune réaction chimique à la surface du carbonate pour des durées d'exposition de plusieures heures : en effet pendant ce temps aucun dégagement de chaleur n'est enregistré. La montée du niveau de l'acide f' dans d provoque l'abaissement de son niveau en g et le remplacement de la solution acide par de l'air de chaleur spécifique plus faible. Le déséquilibre thermique résultant a été enregistré. Il est endothermique et représente le I/50 des énergies de dissolution enregistrées. Il est sensiblement le même d'une mesure à l'autre. Notons que le remplacement des 5 cm3 d'acide chlorhydrique I,5 HCl / 30 H_2O contenus dans l'ampoule c par un

volume quelconque en excès de la même solution ne modifie pas la valeur de la chaleur de dissolution. Aucune différence d'énergie de dissolution n'est mesurée, au erreurs d'expérience près, entre un échantillon exposé à l'air à 22°C pendant I2 heures et le même échantillon dégazé sous vide de IO^{-2} mm.Hg en présence de perchlorate de magnésium ou d'anhydride phosphorique pendant I2 heures. Nous n'avons pas pu mesuré la chaleur de mouillage du sel de calcium par l'eau. Ce sel, trés fin, flotte à la surface du liquide. Nous ne pensons pas que l'utilisation d'ampoules hermétiques réalisées par différents auteurs ([I45]) ([I60])([I68]) et contenant un échantillon sous atmosphère contrôlée eut donné de meilleurs résultats. En effet, lors de la rupture de l'ampoule dans la solution acide, une quantité d'énergie totalement inconnue et étrangère à la dissolution, est enregistrée par le microcalorimètre.

b) Résultats de mesure :

α/ Chaleurs de dissolution :

Nous voyons (courbe de la figure n° 2I), que la réaction de dissolution du carbonate de calcium est parfaitement régulière : l'enregistrement à grande vitesse ne présente aucune anomalie. Pour les différents échantillons de calcite nous trouvons les résultats suivants enregistrés dans le tableau XXIV. Nous n'indiquons içi que les résultats les plus concordants.

TABLEAU XXIV

Echantillon	Pureté %	Surface m^2/g	Chaleur de dissolution en Kcal/mole	Précision
C_I	99,0	I	6,28-6,38	I/60
C_2	98,5	0,3	6,I6-6,20	I/I00
C_4	99,0	0,2	6,09	
D_I	98,5	I6	7,82-8,04	I/35
D_2	98,5	I2	6,38-6,47	I/60
D_3	99,0	I8	7,50 - 7,6I	I/70

Fig 21

Nous pouvons expliquer les fluctuations des valeurs des énergies de dissolution de la façon suivante : la vitesse de dissolution n'est pas constante d'une expérience à l'autre pour un échantillon donné, ce dernier étant plus ou moins tassé. La vitesse de dissolution peut jouer sur la valeur de la chaleur de la réaction enregistrée dans la mesure où cette vitesse doit être inférieure à une fraction de la "période critique" du microcalorimètre. Cette période critique est le temps de réaction à ne pas dépasser en mesures balistiques afin d'obtenir des déplacements du galvanomètre proportionnels à la valeur des chaleurs dégagées dans le microcalorimètre. D'aprés le tableau XXIV , nous voyons que la chaleur de dissolution croît lorsque la surface augmente. La chaleur de dissolution des plus petits cristaux est de 1,8 Kcal/mole plus élevée que la chaleur de réaction correspondant aux plus gros cristaux. Il y a là un effet de surface manifeste.

β/ Energie de surface :

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'énergie de surface d'une substance chimique est calculée à partir de la relation

$$(1) \qquad E_d = f(S)$$

dans laquelle E_d est la chaleur de dissolution molaire et S la surface correspondante de l'échantillon. Cette droite représente l'énergie de surface étudiée

$$(2) \qquad E_s = d E_d / d S \ .$$

Sur la figure n° 22, nous avons porté en abcisse les surfaces par mole des différents échantillons en m^2 à 10 m^2 près, et en ordonnée, les chaleurs de dissolution en Kcal/mole. Nous voyons que certains points représentatifs de la droite $E_d = f(S)$ se dispersent notablement. Cette dernière correspondrait à une énergie superficielle de 3 880 $\pm$ 230 erg/cm^2. Si cette valeur ne peut pas être retenue comme l'énergie de surface du carbonate de calcium, elle est toutefois de l'ordre de grandeur de l'énergie prévue pour ce sel (Chapitre V Paragraphe I-5). La dispersion présentée par les petits cristaux serait due à la à la présence d'impuretés inhérentes à leur mode de formation. Les ions étrangers au cristal se répartissent essentiellement en surface, modifiant ses propriétés essentielles.

γ/ Chaleur de dissolution et enthalpie de réaction :

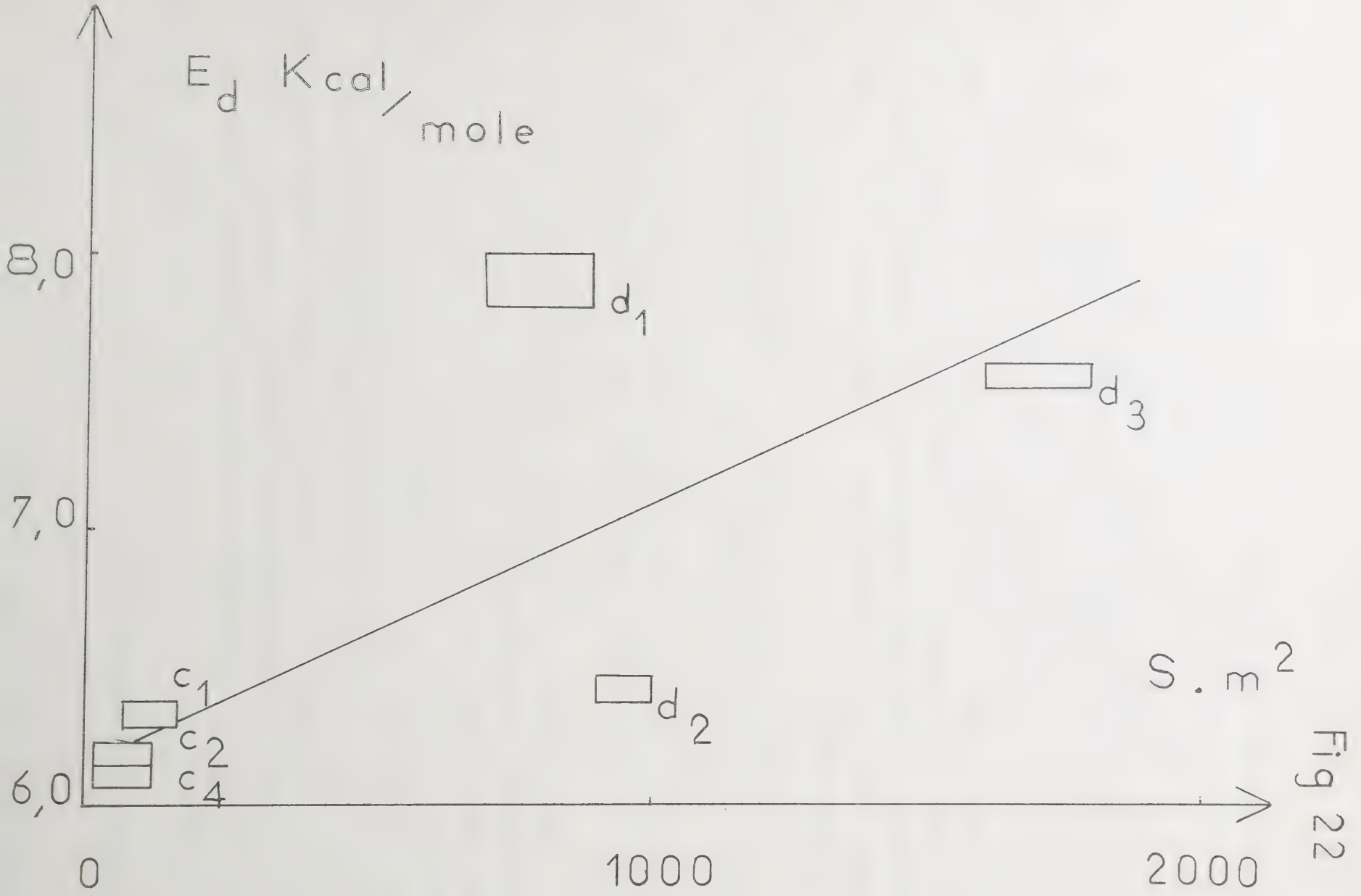


Fig 22

Nous ne retiendrons pas la valeur de cette énergie de surface. Il nous a paru plus intéressant de relier les valeurs des chaleurs de dissolution elles-mêmes à celles de l'enthalpie de décomposition obtenues lors de nos mesures thermodynamiques. En effet chaque échantillon de carbonate de calcium présente une énergie de surface propre, fonction de son état de division. La mesure de la chaleur de dissolution nous permet d'apprécier la contribution énergétique de la surface à l'énergie interne du cristal. Considérons alors le tableau XXV.

TABLEAU XXV

Echantillon	Surface m^2/g	Enthalpie de réaction en Kcal/mole	Chaleur de dissolution en Kcal/mole
C_2	0,3	38,33	6,16-6,20
C_4	0,2	37,93	6,09
C_1	1	37,65	6,28-6,38
D_3	18	36,73	7,50-7,61
D_1	16	36,50	7,82-8,04
D_2	12	36,41	6,38-6,47

L'échantillon D_2 mis à part, les enthalpies de réaction décroissent lorsque les chaleurs de dissolution augmentent. De plus ces deux dernières grandeurs varient sensiblement de la même quantité soit 1,8 Kcal/mole. Nous pouvons alors expliquer la diminution de l'enthalpie de la façon suivante : les mesures que nous avons réalisées permettent d'accéder à la valeur de l'enthalpie de décomposition du solide indépendamment de toute énergie de surface PROPRE, liée au cristal et d'autant plus élevée que son état de division est plus grand. La réaction étant endothermique et l'énergie de surface une grandeur positive, un surcroît énergétique est procuré à la réaction par l'énergie

de surface elle-même. Ceci a pour effet de diminuer d'autant l'apport d'énergie extérieure nécessaire à la réalisation de la décomposition. L'égalité entre la variation des chaleurs de dissolution 30°C et la variation de l'enthalpie de réaction à haute température laisserait supposer des variations parallèles avec la température des énergies de surface entre les différents échantillons.

Pour une même température, le logarithme de la pression d'équilibre varie d'un échantillon à l'autre (Tableau XXVI)(fig. n° 23).

TABLEAU XXVI

Echantillon	$I/T.IO^3$ $°K^{-I}$	Log P $[CO_2]_{st}$ mm.Hg	ΔH°_T Kcal/mole
C_2	I,050	I,355	38,33
C_4	"	I,370	37,93
C_I	"	I,372	37,65
D_3	"	I,375	36,73
D_I	"	I,4I5	36,50
D_2	"	I,445	36,41

Le logarithme de la pression d'équilibre croît lorsque diminuent les enthalpies de réaction et les dimensions cristallines. Ecrivons alors la relation suivante :

$$(1) \qquad -\Delta G^\circ = RT \log K$$

dans laquelle $-\Delta G^\circ$ est la variation d'énergie libre de la réaction à la température T. La variation d'énergie libre est plus élevée pour les échantillons à grande surface que pour les échantillons de plus grande dimension - il s'agit de variation plus élevée en valeur négative. Ce résultat est en accord avec les

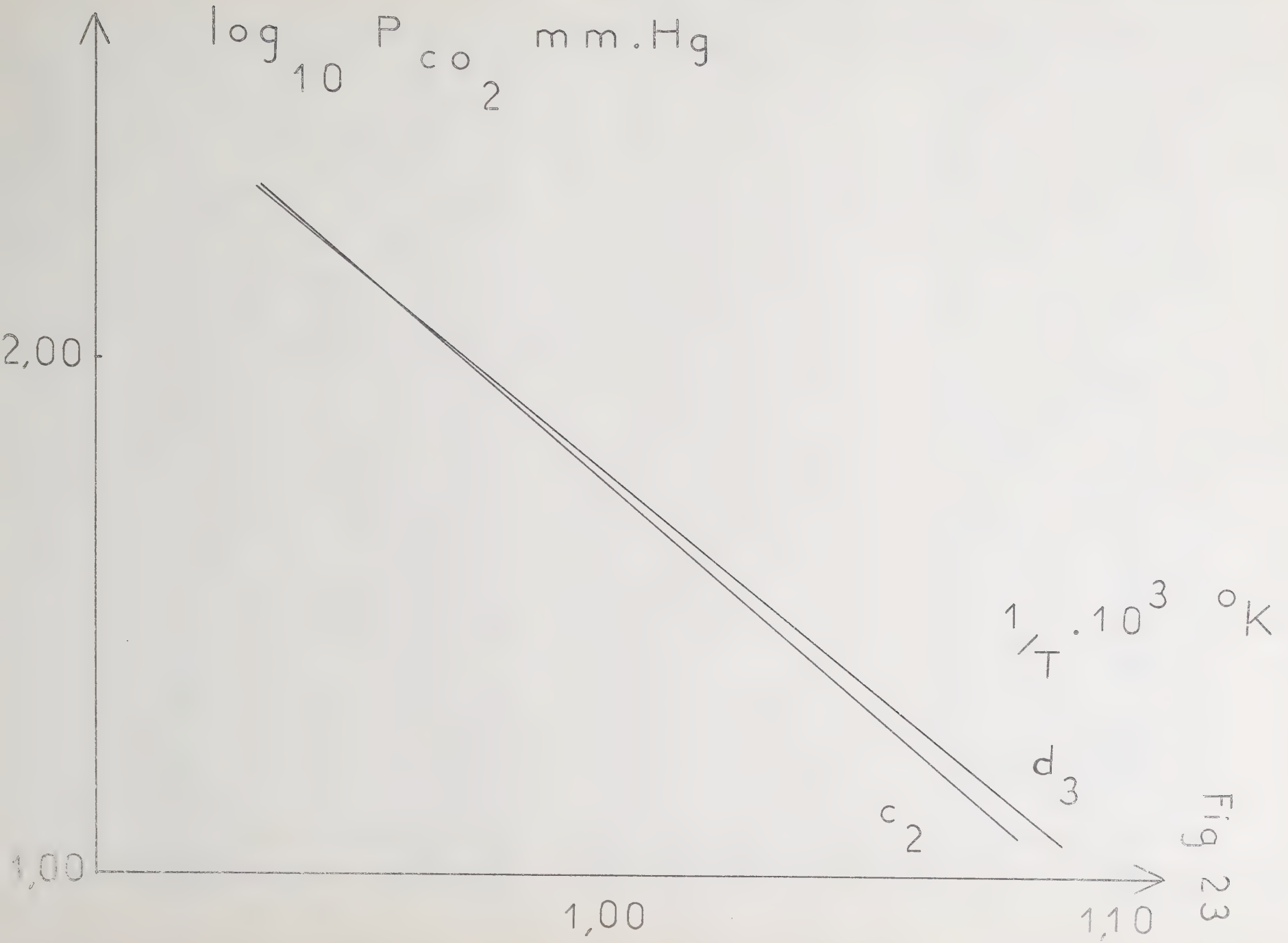


Fig 23

lois de la Thermodynamique classique et de la Thermodynamique des surfaces ([171]). Une substance très divisée présente par exemple une tension de vapeur plus élevée que lorsqu'elle se présente sous une forme massive. Son potentiel chimique et thermodynamique est plus élevé. Ces considérations sont applicables à la décomposition thermique du carbonate de calcium. SPLICHAL ([4]) entre autres, considère cette réaction comme une évaporation. L'équation de CLAPEYRON lui est applicable, équation qui n'est qu'une forme particulière de la relation de GIBBS-HELMHOTZ. Nous pouvons alors montrer l'influence de la surface du carbonate de calcium sur ses propriétés thermodynamiques en écrivant la relation (1) selon (2) :

$$(2) \qquad -\Delta G^{\circ} = RT \log K + RT \log X$$

dans laquelle log K est le logarithme de la pression d'équilibre à la température T de la calcite en grains de dimensions moyennes et log X un facteur correctif tenant compte de la surface des cristaux. En considérant comme correcte l'analogie formelle entre la décomposition d'un solide tel que le carbonate de calcium et son évaporation, la loi de l'équilibre des substances très finement divisée avec une solution de cette même substance ([171]), nous permet de définir la valeur du terme RT log X. L'équilibre d'un tel système est réalisé lorsque les potentiels chimiques vérifient l'égalité

$$(3) \qquad \mu_{\text{solution}} = \mu_{\substack{\text{solide} \\ \text{dispersé}}} + \gamma \cdot \frac{d A}{d n}$$

dans laquelle γ est l'énergie de surface propre de la phase dispersée par cm^2, d A la variation de sa surface, lors du passage de d n molécule du solide à la phase solutée. L'égalité des potentiels thermodynamiques et chimiques dans le cas des équilibres à un seul constituant indépendant, permet d'écrire

$$(4) \qquad G_{\text{solution}} = G_{\substack{\text{solide} \\ \text{dispersé}}} + \gamma \cdot \frac{d A}{d n}$$

ou

$$(5) \qquad RT \cdot \frac{d y}{y} = \gamma \cdot \frac{d A}{d n}$$

relation dans laquelle y est la solubilité de la phase dipersée. Par analogie FORMELLE, nous écrivons :

$$(6) \qquad RT \log X = \gamma \cdot \int \frac{d A}{d n}$$

γ est l'énergie de surface propre à chaque échantillon de carbonate par cm^2, d A la variation de surface lorsque d n molécules de gaz carbonique se dégagent. Finalement nous avons :

$$(7) \qquad \log X = \gamma \cdot B/RT$$

où B est une constante à une température donnée. X , fonction de la surface du solide, peut être rapproché du coefficient d'activité ou de la fugacité. Son calcul nécessite la connaissance de la valeur de la différentielle partielle $\frac{d A}{d n}$.

RESUME et CONCLUSIONS

Notre travail a consisté à étudier l'influence de l'état de division sur la cinétique et la thermodynamique de décomposition thermique des solides.

Nous nous sommes plus particuliérement intéressé au carbonate de calcium, sel stable, parfaitement préparé au laboratoire et d'importance industrielle considérable.

Une étude critique des textes scientifiques relatifs à la décomposition de ce sel, laisse apparaître une grande divergence entre les résultats trouvés. L'énergie d'activation de décomposition de la calcite varie de 37 Kcal/mole ([4]) à 50 Kcal/mole ([172]) selon les auteurs.Quant à l'enthalpie de réaction, des valeurs de 37 Kcal/mole à 1150°K sont couramment obtenues ([25])([142])([141]) par mesures de pressions d'équilibre alors que la moyenne des valeurs obtenues par calorimètrie voisine 42 Kcal/mole.

Nous avons pensé que la surface des cristaux de calcite, rarement mesurée par les auteurs, pouvait jouer un rôle important au cours de la décomposition et expliquer les divergences obtenues même dans des conditions éxpérimentales identiques.

Notre premier travail a consisté à préparer des cristaux de carbonate de calcium de dimensions différentes et de surface spécifique aussi élevée que possible. Si la préparation de cristaux de taille homogène, de quelques microns de long est facilement réalisée par barbotage d'un courant de gaz carbonique dans une solution de chaux, il n'en est plus de même pour la préparation de cristaux de dimensions inférieure au dixième de micron.Pour ce faire, nous avons réalisé une réaction de double décomposition entre le chlorure de calcium et le carbonate de sodium ([6]) ou réalisé la carbonatation de la chaux sous pression en présence de méthanol.Nous avons pu obtenir ainsi huit échantillons de calcite de pureté moyenne voisine de 99% dont la surface spécifique varie de 0,2 à 25 m^2/g.

Nous avons réalisé ensuite avec ces échantillons une étude de décomposition dans des conditions expérimentales aussi simples et reproductibles que possible, sous un vide de 5.10^{-5} mm.Hg.Nous avons observé que les petits cristaux se décomposent plus rapidement que les gros.Les vitesses initiales de la réaction extrapolées selon les méthodes classiques varient de $1,10.10^{-3}$ sec^{-1} à 847 °K

$$(6) \qquad RT \log X = \gamma \cdot \int \frac{d A}{d n}$$

γ est l'énergie de surface propre à chaque échantillon de carbonate par cm^2, d A la variation de surface lorsque d n molécules de gaz carbonique se dégagent. Finalement nous avons :

$$(7) \qquad \log X = \gamma \cdot B/RT$$

où B est une constante à une température donnée. X , fonction de la surface du solide, peut être rapproché du coefficient d'activité ou de la fugacité. Son calcul nécessite la connaissance de la valeur de la différentielle partielle $\frac{d A}{d n}$.

RESUME et CONCLUSIONS

Notre travail a consisté à étudier l'influence de l'état de division sur la cinétique et la thermodynamique de décomposition thermique des solides.

Nous nous sommes plus particuliérement intéressé au carbonate de calcium, sel stable, parfaitement préparé au laboratoire et d'importance industrielle considérable.

Une étude critique des textes scientifiques relatifs à la décomposition de ce sel, laisse apparaître une grande divergence entre les résultats trouvés. L'énergie d'activation de décomposition de la calcite varie de 37 Kcal/mole ([4]) à 50 Kcal/mole ([172]) selon les auteurs.Quant à l'enthalpie de réaction, des valeurs de 37 Kcal/mole à 1150°K sont couramment obtenues ([25])([142])([141]) par mesures de pressions d'équilibre alors que la moyenne des valeurs obtenues par calorimètrie voisine 42 Kcal/mole.

Nous avons pensé que la surface des cristaux de calcite, rarement mesurée par les auteurs, pouvait jouer un rôle important au cours de la décomposition et expliquer les divergences obtenues même dans des conditions éxpérimentales identiques.

Notre premier travail a consisté à préparer des cristaux de carbonate de calcium de dimensions différentes et de surface spécifique aussi élevée que possible. Si la préparation de cristaux de taille homogène, de quelques microns de long est facilement réalisée par barbotage d'un courant de gaz carbonique dans une solution de chaux, il n'en est plus de même pour la préparation de cristaux de dimensions inférieure au dixième de micron.Pour ce faire, nous avons réalisé une réaction de double décomposition entre le chlorure de calcium et le carbonate de sodium ([6]) ou réalisé la carbonatation de la chaux sous pression en présence de méthanol.Nous avons pu obtenir ainsi huit échantillons de calcite de pureté moyenne voisine de 99% dont la surface spécifique varie de 0,2 à 25 m^2/g.

Nous avons réalisé ensuite avec ces échantillons une étude de décomposition dans des conditions expérimentales aussi simples et reproductibles que possible, sous un vide de 5.10^{-5} mm.Hg.Nous avons observé que les petits cristaux se décomposent plus rapidement que les gros.Les vitesses initiales de la réaction extrapolées selon les méthodes classiques varient de $1,10.10^{-3}$ sec^{-1} à 847 °K

pour des échantillons de surface égale à 4 m^2/g, à $1,48.10^{-3}$ sec^{-1} à la même température pour des échantillons de surface égale à 25 m^2/g. Cette variation de la vitesse initiale est parfaitement plausible. Cette grandeur représente la quantité de gaz échappée au tout premier instant de la réaction, quantité de gaz d'autant plus élevée que l'interface réactionelle est plus grande. L'ordre moyen obtenu sur plus de trente cinétiques est voisin de l'unité. La décomposition thermique du carbonate de calcium devrait cependant obéir à l'ordre 2/3, l'interface réactionnelle progressant régulièrement dans le temps de la surface vers l'intérieur de cristal ([172]). Nous avons expliqué la valeur de cet ordre par la présence de facteurs perturbants, notamment la diffusion intergranulaire d'autant plus importante que le taux de réaction est élevé, ce qui abaisse ainsi la valeur de la vitesse tout au long de la réaction. L'énergie d'activation de la décomposition diminue avec la surface spécifique. Elle varie de 33,6 Kcal/mole pour des cristaux de 10 µ de long à 43,5 Kcal/mole pour des cristaux de 300 Å de diamètre, dans le même intervalle de température. Nous avons expliqué cette variation de l'énergie d'activation avec la dimension des grains - variation observée d'ailleurs par AIGUEPERSE ([30]) dans le cas de la décomposition de l'hydroxyde de nickel - par l'existence de deux étapes successives de décomposition

$$(1) \qquad CO_3Ca \longrightarrow [\ CO_{2\ ads}\ ,\ CaO\ ]$$

$$(2) \qquad [\ CO_{2\ ads}\ ,\ CaO\ ] \longrightarrow CaO + CO_2\ .$$

La réaction (2) est facilitée par la présence d'une interface réactionnelle élevée. Dans le cas des gros cristaux, elle est plus lente que la réaction (I) et gouverne la cinétique de l'évolution globale. Nous observons alors une énergie d'activation plus basse au cours de la décomposition des plus petits cristaux.

L'influence de la surface sur la cinétique de la réaction est trés nettement mise en évidence lorsque l'on considère le facteur de fréquence de l'équation d'Arrhénius. Le logarithme de ce facteur, porté sur un graphique en fonction de l'énergie d'activation d'une part et du logarithme de la surface spécifique d'autre part, montre la présence d'un phénomène de compensation, dû à la variation de la surface spécifique des échantillons.

Une étude préliminaire de microanalyse thermique différentielle nous a laissé prévoir le rôle de la surface sur la thermodynamique de décomposition de la calcite. Cette expérience réalisée sur un mélange de gros de petits cristaux révèle la présence de deux pics endothermiques nettement séparés, caractérisant chacun le domaine de température dans lequel, pour des conditions opératoires identiques, chaque échantillon se décompose dans l'air à la pression atmosphérique.

Nous avons mené à bien des mesures de pression d'équilibre de décomposition dans un appareil entièrement clos, dont la température est connue à tout instant, et relié à un manomètre . L'enthalpie de réaction des plus petits cristaux de calcite n'est que de 36,4 Kcal/mole. Elle passe à 38,3 Kcal/mole pour des cristaux moyens, dans le même intervalle de température. Il semblerait donc que la décomposition de cristaux de carbonate nécessite un apport d'énergie extérieur plus élevé dans le cas de cristaux moyens que dans le cas de cristaux fins. Ce surcroît d'énergie ne peut provenir que du solide lui-même. Nous avons alors observé par dissolution des mêmes échantillons de calcite dans une solution I,5 HCl/30 H_2O, une variation de chaleur de réaction de l'ordre de I,8 Kcal/mole identique à l'écart observé entre les enthalpies de réaction. Cette variation de chaleur de dissolution correspond à une variation identique de l'énergie de surface propre au solide et d'autant plus élevée que ce dernier est plus dispersé. Lors de la disparition de l'interface consécutive à la décomposition, cette énergie est libérée et s'ajoute à l'apport énergétique extérieur. La variation d'énergie libre de la décomposition est plus élevée en valeur négative dans le cas de petits cristaux de calcite que dans le cas de cristaux moyens. Ceci est en accord avec les théories des phases dispersées ([171]) . La variation d'énergie libre de la calcite peut se mettre sous la forme

$$-\Delta G^{\circ} = RT \log K + RT \log X$$

relation dans laquelle RT log X est un facteur de correction intervenant dans le cas de dimensions cristallines trés faibles. Nous avons montré que le terme log X peut s'écrire

$$\log X = \gamma \cdot B/RT$$

relation dans laquelle γ est l'énergie de surface par cm^2 du solide et B une conste. X peut être comparé à l'activité des solutés ou à la fugacité des gaz.

L'utilisation d'échantillons de même origine eut été préférable à l'emploi de carbonate préparé de façons diverses. Notons toutefois qu'aucun procédé physique tel que le broyage ou l'élutriation ne permet, dans le cas qui nous intéresse, d'atteindre des dimensions de cristaux comparables à celles de certains de nos échantillons. Il serait intéressant de poursuivre un travail analogue sur des substances pouvant s'obtenir à l'état macro- ou microcristallin par la seule variation des conditions physiques d'une méthode unique de préparation - température, concentration, temps de dépôt des cristaux. De telles expériences permettraient d'avoir une idée plus précise du rôle joué par la surface d'un solide sur son comportement cinétique et thermodynamique, rôle assez peu considéré jusqu'à présent dans les réactions chimiques classiques ([I72]) .

BIBLIOGRAPHIE

(I) V.AZBE

Rock Products 6, p I29 (I954).

(2) J.BENARD et E.RINCK

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Masson Ed. Paris 4, p 5I8 (I958).

(3) E.SLONIM

Z.Electrochem. 36, p 439 (I930).

(4) SPLICHAL

Coll.Czech.Chem.Comm. 9, P 302 (I937).

(5) ZAWADSKY et BRETSNAJDER

Z.Phys.Chem. B22, p 60 (I933).

Z.Phys.Chem. B40, p I58 (I938).

Trans.Farad.Soc. 34, p 95I (I958) .

(5) N.SATTERFIELD et R.FEAKES

A.I.E.Ch.J. 5[I], p II5 (I958)

(7) J.H.WERNICK

Min.Eng. 6[I], p 730 (I954).

(8) P.HYATT, B.CUTLER et E.WADSWORTH

J.Am.Chem.Soc. 70, p 4I (I958).

(9) H.MAURAS

Bull.Soc.Chim. p 762 (I959), p I6 (I959), p 260 (I960).

(IO)H.T.S.BRITTON, S.J. GREGG et G.W.WINSOR

Trans.Far.Soc. p 63 (I952).

(II) P.BARRET

4ème Inter. Symp.Phys.Chem.Solid State. AMSTERDAM. (I960).

(I2) P.BARRET et L.BONNETAIN

Bull.Soc.Chim. 3, p 576 (I96I).

(I3) P.BARRET,R.HARTOULARI et R.PERRET

C.R.248, p 2862 (I959).

C.R.248, p 2987 (I959).

(I4) R.MARCELLINI

Thèse Lyon (I959).

(I5) MAMPEL

Z.Anorg.Chem. AI87, p 43 et 235 (I940).

(I6) E.CREMER et W.NITSCH

Tiz.Zlb. H24 [83], p 576 (I959).

(I7) W.SPENCER et D.TOPLEY

J.Chem.Soc. 2, p 2633 (I929).

(I8) MAC DONALD et HINSHELWOOD

Proc.Roy.Soc. AI37, p 53I (I932).

(I9) GAY-LUSSAC et THENARD

Recherches Physico-Chimiques (I8II).

(20) HEDVALL

Z.Anorg.Chem. 98, p 47 (I9I6).

(2I) D.JANJIC, E.BRINER et PAILLARD

Helv.Chim.Acta. 38 [I], p 40 et 349 (I955).

(22) SCHWOB

Rev.Mat. Ed. C. [4II], p 409 (I949).

(23) P.VALLET et RICHET

C.R.238, p I020 (I954).

(24) HACKSPILL

C.R.203, p I26I (I936).

(25) MATSUI, BITO, MURAYAMA et KADONO

J.Soc.Chem.Ind.Japan 36 [S], p I52 (I933).

(26) BRADLEY,CALVIN et HUME

Proc.Roy.Soc. AI37, p 53I (I932).

(27) C.C.FURNAS

Ind.Engng.Chem. 33, p 534 (I93I).

(28) T.L.JOSEPH, H.M.BEATTY et G.BITSIENES

Trans.Am.Inst.Min.Met.Eng. I54, p I48 (I943).

(29) WHITING et TURNER

J.Soc.Glass.Tech. I4, p 409 (I930).

(30) J.AIGUEPERSE

Thése Lyon (I96I).

(3I) H.DEBRAY

C.R.64, p 603 (I867).

(32) H.LE CHATELIER

C.R.I02, p I243 (I886).

(33) POTT

Diss.Fribourg en Brisgau. (I905).

(34) D.ZAVRIEFF

J.Chem.Phys. 7, p 3I (I909).

(35) J.JONSTON

J.Am.Chem.Soc. 32, p 938 (I9I0).

(36) SMYTH et ADAMS

J.Am.Chem.Soc. 45, p II67 (I923).

(37) L.ANDRUSSOW

Z.Phys.Chem. 8I, p II6 (I925).

(38) MITCHELL

J.Chem.Soc. I23, p I052 (I923).

(39) BACKSTROM

J.Am.Chem.Soc. 47, p 2444 (I925).

(40) S.TAMARU, K.SIOMI et ADATI

Z.Phys.Chem. AI57, p 447 (I93I).

(4I) MATSUI

J.Soc.Chem.Ind.Japan 34, p 387 (I93I).

(42) HACKSPILL, CAILLAT et CHEUTIN

C.R.2I8, p 838 (I944).

(43) BRILL

Z.Anorg.Chem. 45, p 275 (I905).

(44) RIESENFELD

J.Chem.Phys. 7, p 568 (I909).

(45) P.VALLET

Pub.IRSID n° 26[6],Tableau I7 (I955).

(46) Tables du BUREAU of STANDARDS

(I947-I950).

(47) ULICH et JOST

Kurses Lehrburch des Physikalischen Chemie. p I23

(48) LEU

Thèse Genève (I925).

(49) J.A.SILVENT

Thèse Lyon (I959).

(50) P.ENGELARD

Thèse Lyon (I959).

(5I) FAIVRE et CHAUDRON

Proc.Inter.Cong.Pure α Applied Chem.[II], Londres 87, p I03 (I947).

(52) FAIVRE et WALLAYES

C.R.23I, p 285 (I950).

(53) FAIVRE

C.R.222, p I40 (I946).

(54) LUCAS

C.R.225, p 3I2 et 745 (I947).

(55) J.L.HANAWALT, H.W.PRINN et L.K.FREVEL

Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. I0, p 478 (I938).

(56) R.BACHELARD

Thèse Lyon (I959).

(57) J.LENOIR

Thèse Lyon (I960).

(58) S.BRUNAUER, P.H.EMMETT et E.TELLER

J.Am.Chem.Soc. 60, p 309 (I938).

(59) R.GOTON

Thèse Lyon (I955).

(60) C.EYRAUD et R.GOTON

J.Phys.Rad. I4, p 638 (I953).

(6I) C.EYRAUD et P.EYRAUD

Lab. I8, p 8 (I955).

(62) J.KISTEMAKER

Physica II p 270 (I945).

(63) J.L.GAINES

J.Phys.Chem. 62, p I526 (I958).

(64) J.L.GAINES et P.CANNON

J.Phys.Chem. 64, p 997 (I960).

(65) J.L.GAINES et C.P.RUTKOWSKY

J.Phys.Chem. 62, p I52I (I958).

(66) V.DAVES et NOVAKOVA

Coll.Czech.Chem.Comm. 24, p 874 (I959).

(67) R.RANC

Thèse Lyon (I960).

(68) P.J.MALDEN et J.D.F.MARSCH

J.Phys.Chem. 63 [8], p I309 (I959).

(69) A.J.ROSENBERG

J.Am Chem.Soc. 78, p 2929 (I956).

(70) R.A.W.RAUL

Ang.Chem.68, p238 (I956).

(7I) R.A.BEEBE, J.B.BECKWITH et J.H.HONIG

J.Am.Chem.Soc. 67, p I554 (I945).

(72) J.J.MEITHUIZEN et J.C.CROMMELIN

Physica 4, p I (I937).

(73) K.PETERS et K.WEILL.

Z.Phys.Chem. I48A, p 28 (I930).

(74) A.MICHELS,T.WASSENAAR et T.H.ZWIETERING

Physica I8, p 63 (I952).

(75) J.F.ALLEN et MOORE

J.Am.Chem.Soc. 53, p 2522 (I93I).

(76) S.TEICHNER

Thèse Lyon (I950).

(77) Y.CARTERET

Thèse Paris (I959).

(78) J.L.WEILL

Thèse Lyon (I959).

(79) J.P.TURLIER

Thèse Lyon (I959).

(80) B.CLAUDEL, M.PERRIN et Y.TRAMBOUZE
C.R.252, p 107 (1961).
(81) C.MAZIERES
C.R.248, p 2990 (1959).
(82) C.MAZIERES
C.R.249, p 540 (1959).
(83) E.SUITO
J.Chem.Soc.Japan Pure Chem.Sec. 75, p 596 (1954).
(84) G.LYNN, A.WADSWORTH et M.ALLEN
U.S.Pat 2 080 616 (1937).
(85) A.BAZINSKI
Wiad.Chem. II, p 638 (1957).
(86) C.PORCHER
C.R.180, p 1788 (1925).
(87) DIAMOND ALKALI C°.
U.S.Pat. 2 141 458 (1937).
(88) T.SHIRAISHI
Fr.Pat. 824 842 (1937).
Brit.Pat. 492 552 (1938).
(89).H.R.RAFTON et A.M.BROOK
U.S.Pat. 2 058 503 (1933).
(90) J.A.TRAUBE
Deut.Pat. 572 544 (1933).
(91) K.TORII
Jap.Pat. 834 (1950).
(92) T.SHIRAISHI
Jap.Pat.179 639 (1949).
(93) H.R.RAFTON
U.S.Pat. 2 565 930 (1950).
(94) G.B.WOOD
U.S.Pat. I 641 563 (1927).
(95) J.F.WILLIAMS
Inter.Sug.J. 34, p 468 (1932).

(96) AOKI etNARATTARA
Jap.Pat. 40 402 (I92I).
(97) PITTSBURG PLATE C°.
Fr.Pat. 767 094 (I934).
(98) R.C.LEMMONS
J.Geology 36, p 735 (I928).
(99) RYOKICHI
Oka.But.22, p 358 (I933).
(I00) MOODY et LEYSON
J.Chem.Soc. 93, p I767 (I908).
(I0I) E.SUITO
Proc.Jap.Acad. 29 [I], p 358 (I952).
(I02) H.V.VODRA
Rub.Age p 507 (I952).
(I03) DE FOE et COMPTON
Phys.Rev. 25 [2], p 6I8 (I925).
(I04) T.SHIRAISHI
Jap.Pat. I80 002 (I942).
(I05) CAMERON et PATTEN
J.Phys.Chem.I5, p 67 (I9II).
(I06) J.WATSON
J.Am.Chem.Soc. 4I, p 473 (I9I6).
(I07) J.BERTRAND
Fr.Pat. 972 778 (I950).
(I08) J.WATSON
Chem.New.J. 63, p I09 (I89I).
(I09)C.N.RAO,S.R.YOGANASIHMAN et M.P.LEWIS
Can.J.Chem. 38 [I2], p 2359 (I960).
(IIO) DUVAL
Inorg.Therm.Analys. p 386 (I953).
(III) P.LEBEAU
Les Hautes Températures et leur Utilisation en Chimie. Masson Ed.
Paris. [2], p I305 (I950).

(II2) R.GOTON

Bull.Soc.Chim. 20, p I009 (I953).

(II3) GREGG etRAZOUK

J.Chem.Soc. [S], p 36 (I949).

(II4) BISCHOFF

Z.Anorg .Chem. 262, p 288 (I950).

(II5) GARNER

Chemistry of Solid State . Butter.Sci.Pub.Londres p 223 (I955).

(II6) W.MASKILL ET W.E.S. TURNER

J.Soc.Glass.Techno. I6, p 6I (I932).

(II7) J.E.C.ONLEY

Trans.Am.Inst.Min.Met.Eng. I48, p 330 (I942).

(II8) POLANYI et WIGNER

Z.Phys.Chem. AI39, p 439 (I928).

(II9) FISCHBECK et SNAIDT

Z.Electrochem. 36, p 439 (I930).

(I20) J.ZAWADSKY et A.ULINSKA

Bull.Acad.Pol. A, p 62I (I938).

(I2I) A.A.FROST et R.G.PEARSON

Kinétics and Mecanisme. J.Wiley and C°. N.Y. p 7I (I953).

(I22) M.CHRISTEN

Conf.Assem.Ann.Soc.Chim.Fr. (I96I).

(I23) D.GERVAIS

Thèse Paris. (I96I).

(I24) E.CREMER

Advances in Catalysis. Acad.Press.Inc.Pub.N.Y. [7], p 75 (I955).

(I25) TAMANN

Z.Anorg.Chem. I49, p 2I (I925).

(I26) P.PASCAL

Nouveau traité de Chimie Minérale. Masson Ed. Paris. [I9], p 676 (I958).

(I27) HULETT

Phys.Rev. 33, p 3IO (I9II).

(I28) VAN LIEMPT

Z.Anorg.Chem. II4, p I05 (I920).

(I29) GODLEY

Iron Age I6I, p 90 (I948).

(I30) BURGESS et WALTENBERG

J.Washington Acad.Sciences 6, p 365 (I9I6).

(I3I) R.SOSMANN,J.C.HOSTETTER etH.E.MERVIN

J.Washington Acad.Sciences 5, p 563 (I9I5).

(I32) A.GUINIER

Théorie et Technique de la radiocristallographie. Dunod Ed. Paris. p 7I6 (I956).

(I33) NATIONAL BUREAU of STANDARDS

Série I, Table 87-I,IO (I950).

Série I, Table 23 (I948).

(I34) HANDBOOK of CHEM. and PHYS.

Chem.Rub.Pub.C°. [4I] Ed. p I870 (I959-60).

(I35) H.M.SPENCER

J.Am.Chem.Soc. 67, p I858 (I945).

(I36) SPENCER etJUSTICE

J.Am.Chem.Soc. 56, p 23II (I934).

(I37) U.S.ATOMIC ENERGY RAPPORT

A.N.L. 5 750.

(I38) HANDBOOK of CHEM. and PHYS.

Chem.Rub.Pub.C°. [4I] Ed. p I86I (I959-60).

(I39) K.K.KELLEY

U.S.Bur.Min.Bull. p 37I (I934).

(I40) Receuil de CONSTANTES THERMODYNAMIQUES

Tech.Ing.Ed. K 580-2 (I955).

(I4I) W.BLITZ etG.ROHLFFS

Z.Anorg Chem. 220, p III (I934).

(I42) M.FORCRAND

C.R.I46, p 5II (I908).

(I43) MATSUI, BITO et KADONO

J.Chem.Soc.Japan 36 [4], p I59 (I933).

(I44) GOMER et SMITH

Structure and properties of Solid Surfaces.Univ.Chic.Press. p 7 (I955).

(I45) G.C.BENSON et G.W.BENSON

Can.J.Chem. 33, p232 (I955).

(I46) M.BORN et O.STERN

Sitzber.Preuss.Akad.Wiss.Phys.Math. K I-48, p 98I (I9I9).

(I47) GIBBS

On the Equilibrium of Heterogeneous Substances Coll.Works. (I928).

(I48) D.PATTERSON, J.A.MORRISON etF.W.THOMSON

Can.J.Chem. 33, p240 (I955).

(I49) G.J.JURA et W.GARLAND

J.Am.Chem.Soc. 74, p 6033 (I952).

(I50) W.MOORE

Chimie Physique. Dunod Ed. Paris p 79 (I955).

(I5I) V.HOFF et G.C. BENSON

J.Chem.Phys. 22, p 475 (I954).

(I52) J.E.LENNARD-JONES et P.A.TAYLOR

Proc.Roy.Soc.Londres AI09, p 476 (I925).

(I53) B.M.DENT

Phil.Mag. 8, p 530 (I929).

(I54) R.SHUTTLEWORTH

Proc.Phys.Soc.Londres A62, p I67 (I949).

(I55) K.L.SUTHERLAND

Aus.Chem.Inst.J. and Proc. I4, p 268 (I947).

(I56) S.G.LIPSETT, F.M.G.JOHNSON et O.MAASS

J.Am.Chem.Soc. 49, p 925 (I927).

(I57) S.G.LIPSETT, F.M.JONHSON et O.MAASS

J.Am.Chem.Soc. 49, p I940 (I927).

(I58) G.E.BOYD etW.D.HARKINS

J.Am.Chem.Soc. 64, P II90 (I942).

(I59) J.E.WERTZ

Private Communication toG.E.BENSON.

(I60) S.BRUNAUER, D.L.KANTRO et C.H.WEISE

Can. J.Chem. 34, p 729 (I956).

(I6I) A.L.BACKSTROM
J.Am.Chem.Soc. 2 [47], p 2432 (I925).
(I62) C.G.MAIER et C.T.ANDERSON
J.Chem.Phys. 2, p I (I934).
(I63) M.L.DUNDON
J.Am.Chem.Soc. 45, p2658 (I923).
(I64) A.T.JENSEN
Z.Phys.Chem. AI80, p 93 (I937).
(I65) A.NEUHAUS
Fort.Min. 28, p 58 (I949).
(I66) M.L.CHEPELEVETSKII
J.Phys.Chem.U.S.S.R. I3, p 56I (I939).
(I67) I.N.STRANSKI et R.SUHRMANN
Ann.Phys. I, p I53 (I947).
(I68) E.CALVET et H.PRAT
Microcalorimétrie .Masson Ed. Paris. p 30 et 49 (I956).
(I69) E.CALVET et H.PRAT
Récents Progrés en Microcalorimétrie.Dunod Ed. Paris p 64 (I958).
(I70) P.C.GRAVELLE
Thèse Lyon (à paraître).
(I7I) J.A.RUTGERS
Physical Chemistry Inter.Pub.Inc.Ed.N.Y. p 356 (I953).
(I72) J.A.HEDVALL et R.HEDIN
Ang.Chem. 56, [7/8], p 45 (I942).

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

A) Etude cinétique :

1°)- Influence de l'atmosphère réactionnelle 2
2°)- Influence de la géométrie de l'enceinte réactionnelle 4
3°)- Influence de la germination 4
4°)- Influence de facteurs divers 4
5°)- Influence du diamètre des particules 5

B) Etude thermodynamique :

1°)- Dispositifs expérimentaux 6
a) Mesures statiques 7
b) Mesures dynamiques 7
2°)- Rôle des agents extérieurs 9

CHAPITRE I

Techniques expérimentales

1°)- Détermination de la structure aux rayons X 10
2°)- Analyses spectrales dans l'ultra-violet 10
3°)- Mesure des densités 10
4°)- Evaluation des dimensions au microscope électronique 11
5°)- Mesures des surfaces spécifiques 11
6°)- Analyse thermique différentielle 18
7°)- Microanalyse thermique différentielle 19

CHAPITRE II

Préparation et propriétés physico-chimiques des échantillons de carbonate de calcium.

A) Préparation : 20

1°)- Action du gaz carbonique sur la chaux 21
2°)- Action du carbonate de sodium sur le chlorure de calcium 26
3°)- Préparation à l'autoclave 26

B) Propriétés chimiques :

1°)- Caractéristiques principales 28
2°)- Surfaces spécifiques 29

3°)- Analyse thermique différentielle 30
a)- à l'air libre
b)- sous vide
4°)- Microanalyse thermique différentielle 32

CHAPITRE III

Etude de la cinétique de décomposition sous vide élevé

1°)- Appareil 35
2°)- Methodes de mesure 37
3°)- Résultats expérimentaux :
a)- Observations préliminaires 38
b)- Résultats cinétiques 38
c)- Données expérimentales 41
4°)- Interprétation des résultats trouvés :
1°)- Interprétation de l'ordre 42
2°)- " des vitesses spécifiques 46
3°)- " des énergies d'activation 47
4°)- Effet de compensation 49

CHAPITRE IV

Mesures thermodynamiques

A) Appareillage et Mode opératoire :

1°)- Appareillage 53
2°)- Mode opératoire 58

B) Résultats expérimentaux :

1°)- Résultats annexes 59
a)- Etanchéité de l'appareil 59
b)- Température de début de réaction 60
c)- Résidu de décomposition 60
2°)- Résultats thermodynamiques 61
a)- Pressions d'équilibre 64
b)- Calculs de l'isochore en fonction des données thermodynamiques récentes 66
c)- Enthalpie de réaction 69
α / - Calculs d'erreurs 69
β / - Valeur de l'enthalpie dans la littérature chimique 73
γ / - Enthalpie et granulomètrie 73

CHAPITRE V

A) Considérations théoriques :

1°)- Nature de l'énergie de surface 75
2°)- Calculs de l'énergie de surface 76
3°)- Détermination expérimentale de l'énergie de surface 77
4°)- Chaleur de dissolution de la calcite 78
5°)- Energie de surface de la calcite 78
α / - Energie de surface et polarisation des ions superficiels 79
β / - Energie de surface et dureté du cristal ... 79

B) Mesures des énergies de surface du carbonate de calcium :

1°)- Appareillage 80
2°)- Mode opératoire 80
3°)- Résultats de mesure 82
a)- Résultats préliminaires 82
b)- Résultats de mesure 83
α / - Chaleurs de dissolution 83
β / - Energie de surface 85
γ / - Chaleur de dissolution et enthalpie de réaction 85

RESUME ET CONCLUSIONS 92

BIBLIOGRAPHIE 96

TABLE DES MATIERES 107

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

CINETIQUE DE DECOMPOSITION EXOTHERMIQUE DES SOLIDES

Vu
Les membres du jury,

M.PRETTRE

C.EYRAUD

J.DREUX

Y.TRAMBOUZE

Vu et Approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

Pour le Doyen
l'Assesseur,

J.BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 30 Juin 1961

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P.LOUIS .